ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

du 20 Avril 1899

SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE & TOXICOLOGIE

LE SILICIUM

ET

SES COMBINAISONS ARTIFICIELLES

PAR

Paul LEBEAU

Docteur ès Sciences

Pharmacien de 1re classe

Préparateur à l'École Supérieure de Pharmacie



PARIS

IMPRIMERIE JOUVE ET BOYER

15, Rue Racine, 15

1899

JUGES DU CONCOURS

MM. RICHE, *Président.*
JUNGFLEISCH.
LE ROUX.
BOUCHARDAT.
MOISSAN.
VILLIERS-MORIAMÉ.
MASSOL.

JUGES SUPPLÉANTS

MM. PRUNIER.
LEIDIÉ.
GAUTIER.
OUVRARD.

SECRÉTAIRE

M. ....

CANDIDATS

MM. BELUGON.
CAUSSE.
CAURO.
CHARON.
COUSIN.
DELÉPINE.
FONZES-DIACON.
GUERBET.
IMBERT.
LEBEAU.
LEFÈVRE.
MOUREU.
MOURLOT.
TASSILLY.

LE SILICIUM

ET SES COMBINAISONS ARTIFICIELLES



INTRODUCTION

La silice dont la nature nous offre de si abondants et si beaux échantillons devait résister plus longtemps que la plupart des autres oxydes aux investigations des savants. La limpidité parfaite, l'éclat et la pureté remarquables de ses nombreux spécimens naturels avaient attiré depuis longtemps l'attention des curieux qui voyaient en elle « la plus homogène, la plus simple et la plus élémentaire des terres » (1); d'un autre côté, sa résistance aux réactifs et son infusibilité avaient retardé son étude chimique.

En découvrant l'acide fluorique véritable pierre de touche de la silice, Scheele a en quelque sorte rompu le charme et nous voyons

1. *Dictionnaire de Macquer*, tome IV, page 57.

depuis cette époque la chimie du silicium et celle du fluor, progresser simultanément. Et coïncidence assez curieuse, si l'acide fluorhydrique a permis aux chimistes d'aborder l'étude de la nature de la silice, et les a conduits à isoler le silicium, en revanche, ce métalloïde a servi à M. Moissan à déceler le fluor dans ses belles recherches sur l'isolement de ce corps simple.

On s'est complu longtemps à considérer le silicium comme susceptible de présenter plusieurs états allotropiques et nous rencontrons encore quelquefois dans des ouvrages relativement récents le silicium décrit sous les formes suivantes :

Silicium amorphe actif.
Silicium amorphe passif.
Silicium cristallisé graphitoïde.
Silicium cristallisé octaédrique.

L'identité chimique de ces deux dernières variétés n'a jamais été mise en doute et Miller a établi leur identité cristallographique. Aucune de leurs propriétés physiques ou chimiques ne permet de les différencier nettement. D'autre part, depuis les recherches de M. Vigouroux sur le silicium et les siliciures métalliques, il est bien établi que les deux variétés de silicium amorphe admises par Berzelius sont constituées par des produits très complexes dont la différence de composition suffit à expliquer la différence de propriétés. Nous ajouterons que toutes les réactions chimiques qui ont permis de préparer du silicium réellement pur ont toujours donné cet élément sous le même état.

Aussi pensons-nous que nos connaissances actuelles sur le silicium ne nous permettent d'admettre qu'une seule variété de cet élément aussi bien à l'état amorphe qu'à l'état cristallisé.

Cette idée nous guidera dans le plan même de ce travail que nous diviserons de la façon suivante :

1° Le silicium.

2° Combinaisons du silicium avec l'hydrogène.

3° Composés métalloïdiques du silicium.

4° Siliciures métalliques.

5° Composés organiques du silicium.

CHAPITRE I

Le Silicium.

Nous ne nous étendrons point sur les nombreux composés du silicium que nous offre la nature, ce que ne comporte pas d'ailleurs le titre de ce travail. Nous dirons seulement que bien que cet élément ne se rencontre pas à l'état libre, son extrême diffusion et ses multiples combinaisons naturelles et artificielles en font l'un des corps les plus intéressants de la chimie.

Nous subdiviserons ce chapitre de la façon suivante :

1° Historique :

2° Préparation du silicium cristallisé ;

3° Préparation du silicium au four électrique ;

4° Préparation du silicium amorphe ;

5° Essais de préparation électrolytique du silicium ;

6° Propriétés physiques ;

7° Propriétés chimiques.

I. — Historique.

Nous ne pouvons attribuer à Gay-Lussac et Thénard la découverte du silicium, mais il nous est impossible, de passer sous silence, une expérience faite par eux et dans laquelle ils isolèrent ce corps simple. Nous trouvons relaté en effet dans leur recueil intitulé *Recherches physico-chimiques* :

« Lorsqu'on met en contact à la température ordinaire, le potassium avec le gaz fluorique silicé, il n'éprouve pas d'altération sensible, il ne devient que légèrement terne à la surface. Mais si on le fait fondre, bientôt il s'épaissit, et brûle avec un grand dégagement de chaleur et de lumière.

Dans cette combustion il y a une grande absorption d'acide fluorique, très peu de gaz hydrogène dégagé, disparition du métal et production d'une matière solide dont la couleur est brun rougeâtre ».

Ce produit brun rougeâtre, ainsi préparé, était surtout formé de silicium comme nous le verrons plus loin, mais Gay-Lussac et Thénard entraînés dans un autre ordre de recherches, n'en reconnurent pas la véritable nature.

H. Davy(2) essaya vers la même époque d'isoler le silicium en réduisant la silice au moyen de la vapeur de potassium ; il obtint une substance, qui mise en contact avec l'eau dégagea du gaz hydrogène et laissa déposer une poudre brunâtre qui ne tarda pas à se dissoudre dans l'eau sans que le dégagement gazeux

---

1. Gay-Lussac et Thénard. *Recherches physico-chimiques*, tome II, page 55-1811.

2. H. Davy, *Ann. de Phys. de Gilbert*, tome 37, p. 186.

cessât. Dans cette expérience, le silicium avait bien été libéré, mais l'excès de métal alcalin avait donné avec l'eau une quantité d'alcali suffisante pour attaquer et dissoudre complètement le silicium momentanément isolé.

C'est à Berzelius (1) (1822) que revient l'honneur d'avoir le premier donné un moyen de préparer le silicium et d'en avoir fait connaître les principales propriétés.

Les remarquables travaux de H. Ste-Claire-Deville et Wœhler marquent une brillante période dans l'histoire du silicium. La connaissance du silicinm cristallisé pur, et sa préparation relativement facile, en permirent l'étude minutieuse. Depuis cette époque, la chimie du silicium a fait de rapides progrès, et récemment, M. Vigouroux (2), en donnant les conditions rigoureuses de la préparation du silicium amorphe pur, a heureusement complété nos connaissances sur cet intéressant et important corps simple.

II. — Préparation du silicium cristallisé.

Le silicium cristallisé a été obtenu, pour la première fois, par H. Ste-Claire Deville (1854) (3), en décomposant à l'aide du courant électrique, un chlorure double d'aluminium et de sodium impur. L'aluminium produit dans cette expérience, abandonna sous l'action de l'acide chlorhydrique, des lames brillantes cristallines constituées par du silicium pur. En 1856, Wœhler (4) annonçait,

1. Berzelius. *Pogg. Annal.*, t. I, p. 204.

2. Vigouroux. *Ann. de chimie et de Physique* (7) tome 12, p. 153.

3. H. Ste-Claire-Deville. *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences* tome 39, p. 323.

4. Wœhler. *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences*, tome 42, p. 48.

qu'il avait obtenu également, des globules d'aluminium renfermant du silicium, en voulant préparer ce métal, par l'action du sodium sur la cryolithe, dans un creuset de terre. Ces deux grands chimistes ont indiqué un certain nombre de procédés, pour l'obtention du silicium cristallisé, dont deux surtout sont restés classiques.

Procédé de H. Ste-Claire Deville. — « On fait rougir un creuset de terre et on y verse un mélange fait avec soin de trois parties de fluosilicate de potasse, de 1 partie de sodium coupé en petits fragments et de une partie de zinc grenaillé. Une réaction très faible accompagne la réduction du silicium et serait insuffisante à produire la fusion complète des matières mises en présence. Il faut donc chauffer le creuset au rouge et le maintenir pendant quelque temps à cette température, jusqu'à ce que la scorie soit parfaitement fondue. Il ne faut pas pousser la chaleur à ce point que le zinc puisse entrer en vapeur, sans cela on risquerait de perdre l'opération. On laisse refroidir lentement et lorsque la solidification est complète on casse le creuset. On y trouve un culot de zinc pénétré dans toute sa masse, et surtout à la partie supérieure de longues aiguilles de silicium. Pour les extraire il suffira de dissoudre dans l'acide chlorydrique le zinc qui sert de gangue et de les faire bouillir avec de l'acide nitrique ». Ce procédé donne du silicium octaédrique.

Procédé de Wœhler. — Ce procédé consiste à décomposer le fluosilicate de potassium par l'aluminium. Wœhler (1) conseille d'employer :

1 partie d'aluminium,

et 30 à 40 parties de fluosilicate de potassium.

1. Wœhler, *Annales de Pogg.* tome 97.

Le tout est placé dans un creuset en grès de Hesse et maintenu à la température de fusion de l'argent pendant 24 heures. On laisse ensuite refroidir le creuset tranquillement. On trouve au milieu du sel fondu un culot bien arrondi, très cassant, d'une texture très cristalline et de couleur de fer foncée. Il contient selon la durée de la fusion de 75 à 80 o/o de silicium, que l'on sole par un traitement à l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi le silicium en lamelles dit graphitoïde.

Procédé Wœhler modifié. — M. Vigouroux (1), qui a repris l'étude de cette réaction, a modifié les proportions et les conditions de chauffe d'une façon très avantageuse et a décrit le mode opératoire suivant, qui fait de cette préparation l'une des plus favorables pour la production du silicium cristallisé.

« On introduit dans des creusets en terre n° 12, des mélanges dont les poids oscillent autour de 125 gr. d'aluminium en fragments et de 400 gr. de fluorure double de silicium et de potassium. On porte le tout dans le four Perrot, soit froid, soit chaud ; dans l'un et l'autre cas, la réaction s'accomplit tranquillement, sans projection ; au bout d'une demi-heure de chauffe environ, à la température maxima du four, on retire le creuset, que l'on remplace par un autre tout chargé, ou bien l'on éteint le foyer. Après refroidissement, on casse le creuset et l'on trouve, au fond de ce dernier, sous une mince couche de scorie à peu près incolore, un culot métallique à surface blanc d'argent, à travers lequel pointent de nombreux cristaux gris d'acier. Il est très cassant, plus foncé à l'intérieur, à cause des nombreuses lames cristallines qui s'y trouvent ; il pèse 110 gr. en moyenne et abandonne facilement 50 gr. de silicium, après son attaque par les acides. »

1. Vigouroux. *Ann. de chimie et de Physique* (7) tome 12, page 153.

Procédé Deville modifié. — M. Vigouroux a également donné une modification du procédé de Deville assez pratique et qui dispense de l'emploi du sodium.

« On a mélangé le fluorure double avec de l'aluminium *en tournure fine*, en quantité strictement nécessaire pour mettre le silicium en liberté. La masse a été introduite dans des creusets et portée au four Perrot, maintenu à une température inférieure au rouge cerise. A mesure que s'opérait la réduction, la matière fondait et se tassait ; on ajoutait une nouvelle quantité du même mélange, si les dimensions du creuset le permettaient et, finalement, on versait sur cette masse pâteuse du zinc pur en grenaille qui fondait, pénétrait peu à peu à travers le produit de réduction, dissolvait le silicium et l'entraînait avec lui au fond du creuset. A la fin de l'opération, on trouvait un culot de zinc contenant de nombreuses et belles aiguilles de silicium cristallisé que l'on isolait au moyen des acides.

Les proportions suivantes ont fourni de bons résultats :

Fluosilicate de potassium ou de sodium, ou mélange des deux sels............	200 gr.
Aluminium en tournure fine............	35 à 40 gr.
Zinc en grenaille......................	350 à 400 gr.

Chaque culot abandonnait une moyenne de 25 gr. de silicium. Pour réussir l'expérience, il ne faut pas atteindre la température d'ébullition du zinc ; autrement ce dernier, après avoir gagné le fond du creuset, subirait une ébullition tumultueuse et ses vapeurs projetteraient toute la masse au dehors. Pour éviter ces projections, il est bon de faire choix de creusets volumineux par rapport à la matière qui s'y trouve. »

Autres procédés de préparation de silicium cristallisé.

Nous ne ferons qu'énumérer les autres modes de préparation

du silicium cristallisé qui sont d'ailleurs pour la plupart beaucoup moins pratiques que les précédents :

1° Par formation en présence de métaux capables de le dissoudre, autres que le zinc et l'aluminium tels que l'argent, l'étain.

2° Par l'action du fluorure de silicium sur l'aluminium fondu en excès (Deville) (1).

3° Par l'action du magnésium sur la silice en présence du zinc (Gattermann) (2).

4° Par la réduction d'un mélange de fluosilicate alcalin et de silice par l'aluminium à la température produite par un four à vent de laboratoire (Vigouroux) (3).

5° Par l'action des vapeurs de chlorure de silicium ou du fluorure de silicium sur l'aluminium fondu (Troost et Hautefeuille) (4) (Friedel) (5).

6° Par cristallisation dans un ferro-silicium riche (6) (Warren).

III. — Préparation du silicium au four électrique.

1° *Action du carbone sur la silice.*

La réduction de la silice par le carbone a été réalisée pour la la première fois par M. Henri Moissan (7) du moins en ce qui

1. H. Ste-Claire Deville. *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences*, tome 42, p. 49.

2. Gattermann. *Bericht. d. deutsch. chem. Gesells*, t. 22, p. 186.

3. Vigouroux. *Ann. de chim. et de Phys.* (7) tome 12, p. 153.

4. Troost et Hautefeuille. *C. R. de l'Acad. des sciences*, t. 73 p. 443.

5. C. Friedel. *C. R. de l'Acad. des sciences*, t. 73 p. 497.

6. Warren. *Chem. New.* tome. 57.

7. Moissan. *Annales de chimie et de Physique* (7), tome 9, p. 300.

touche la formation directe du silicium. Il observa cette réduction en cherchant à distiller la silice dans un creuset de charbon à la température du four électrique. « Lorsque l'on ne termine pas l'expérience par la volatilisation complète de la silice, le culot, que l'on retire du creuset, présente parfois à la partie inférieure des cristaux de silicium absolument caractéristiques, tels que ceux décrits par de Sénarmont. Cette première expérience, nous démontre, que la silice à haute température, est réductible par le charbon.

En chauffant au four électrique, dans un cylindre de charbon, fermé à l'une de ses extrémités, un mélange de cristal de roche et de carbone en poudre, le phénomène est beaucoup plus net.

L'orifice du tube est tapissé de silice floconneuse ; en dessous on trouve des cristaux très nets et à peine colorés de siliciure de carbone et un peu plus bas tout un anneau de cristaux noirs brillants parsemés çà et là de globules fondus ; ces cristaux et ces globules ne sont attaquables que par un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique. Ils prennent feu à froid dans le fluor et brûlent avec vivacité en donnant du fluorure de silicium. Quelques-uns présentent l'aspect très net des cristaux superposés obtenus par dissolution dans le zinc en fusion. Ils sont toujours mélangés de siliciure de carbone, mais la poussière cristalline, recueillie dans le tube renfermait de 28 à 30 pour 100 de silicium cristallisé.

Cette expérience que nous avons répétée plusieurs fois, établit donc que sous l'action de l'arc électrique, la silice est réduite par le charbon et fournit du silicium.

Lorsque la température n'est pas très élevée, une partie du silicium échappe à l'action du carbone et peut se retrouver sous forme de cristaux ou de globules fondus.

En refroidissant la vapeur de silicium au moment de sa production, ce procédé pourrait être appliqué à la préparation du silicium. »

2° *Action du carbone sur des mélanges d'oxydes métalliques et de silice.*

M. G. de Chalmot (1), sur les travaux duquel nous aurons l'occasion de revenir plus loin, a étudié la préparation d'un certain nombre de siliciures, en chauffant à l'aide du four électrique, un métal ou un oxyde métallique en présence d'un mélange de sable et de charbon. Notamment en opérant sur un mélange de silice, de chaux et de charbon, il obtient un siliciure de calcium impur qui traité par l'acide chlorhydrique laisse un mélange de silice, de silicium et d'une petite quantité de siliciure de fer. La silice est éliminée par le carbonate de soude, les cristaux restant renferment 95,88 0/0 de silicium et 4 0/0 de fer. Il est possible d'éliminer une partie du fer et d'en abaisser la teneur à 1 0/0. Cet auteur admet, que dans ces conditions, le rendement en siliciure de calcium et silicium libre est faible, mais peut être considérablement augmenté, en remplaçant la chaux par un autre oxyde métallique. Il emploie plus spécialement l'oxyde de manganèse.

En chauffant :

40	parties	de quartz pulvérisé.
5	—	de bioxyde de manganèse.
15	—	de charbon.
15	—	de chaux.

1. G. de Chalmot. *Am. Chem. J.* tome 18, pages 95 et 526.

il se produit des alliages cristallisés de la composition suivante :

	I	II
Si	73.77	68.85
Mn	23.86	26.11
Fe	0.92	1.49
Ca	Traces	1.82

Ces alliages sont constitués par un siliciure de manganèse et du silicium. L'acide chlorhydrique les attaque faiblement, mais l'acide fluorhydrique très énergiquement, en laissant du silicium. Le rendement en silicium est d'environ 33 o/o. Ce silicium contient comme impureté du siliciure de fer.

3° *Action du carbone sur les silicates naturels.*

En poursuivant nos recherches sur le traitement de l'émeraude au four électrique, nous avons été amené à nous occuper de la préparation du silicium en partant des silicates naturels.

Dans une expérience, nous avions mélangé 100 kg d'émeraude pulvérisée avec 50 kg de coke. La matière placée dans un four à carbure de calcium, a été chauffée pendant une heure environ, avec un courant de 1500 ampères.

L'opération a dû être interrompue, par suite d'un accident survenu à la machine dynamo-électrique actionnant le four. Le temps de chauffe ayant paru tout d'abord suffisant, l'expérience n'a pas été continuée. La substance formait deux couches : l'une supérieure était constituée par une masse siliceuse fondue, inattaquable par les acides et présentant une composition variable, suivant que l'échantillon analysé était prélevé à la partie externe ou à la partie centrale de la masse. Nous n'avons dosé dans cette

matière que la silice, l'alumine et la glucine. Voici les résultats obtenus :

	Partie centrale	Partie externe
Silice	53.82	58.21
Alumine	20.53	19,05
Glucine	13.92	12.43

La couche inférieure présentait nettement une cassure cristalline et avait à peu près la couleur et l'éclat du silicium cristallisé. La poussière obtenue par la pulvérisation d'un fragment au mortier d'agate présentait, dans les parties les plus ténues. une certaine transparence, avec la coloration brune que l'on observe dans les lames minces de silicium ; on remarquait en outre quelques débris de cristaux de siliciure de carbone.

Nous avons fait l'analyse de ce produit et nous y avons recherché le silicium libre dont l'aspect même nous semblait indiquer l'existence.

Un échantillon bien débarrassé des produits non réduits a été analysé. Nous avons obtenu les chiffres suivants :

	I	II
Silicium	64.1	64.5
Fer	16.1	15.9
Aluminium	15.4	14.7
Glucinium	2.3	1.6
Cuivre	1.1	1.3

La présence du cuivre est évidemment accidentelle et provient du four électrique. Pour rechercher et isoler le silicium, nous avons traité la substance par l'acide fluorhydrique, puis par l'acide sulfurique ; après lavage à l'eau, il reste une quantité nota-

ble de matière insoluble cristallisée. Ce résidu est formé de silicium cristallisé renfermant environ 1 o/o de siliciure de carbone, que l'on peut isoler au moyen d'un traitement par le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique.

Nous avons rencontré dans la masse cristallisée fondue primitive de nombreuses géodes tapissées de cristaux enchevêtrés, assez fragiles, que nous avons pu détacher avec une lame d'acier. Ces cristaux sont constitués par du silicium presque pur mélangé de siliciure de carbone. Sa forme cristalline est intermédiaire entre celle du silicium dit graphitoïde et celle du silicium de Deville.

Nous avons essayé d'utiliser d'autres silicates naturels, la plupart sont susceptibles d'être employés, surtout les silicates riches en silice tels que les feldspaths.

IV. — Préparation du silicium amorphe.

On peut grouper les différentes préparations, qui ont été proposées, pour le silicium amorphe de la façon suivante :

1° Action des métaux sur les composés halogénés du silicium.

2° Action des réducteurs sur la silice et les silicates.

Nous ne pouvons que signaler la majeure partie de ces procédés, nous réservant de nous étendre plus particulièrement, sur ceux, qui donnent le plus aisément du silicium amorphe pur.

M. Henri Moissan (1) dans son étude critique des différentes variétés de bore, a montré que l'emploi des métaux alcalins potas-

1. H. Moissan. *Annales de Chimie et de Physique* (7), tome 9.

sium ou sodium, pour la préparation de ce métalloïde ne permettait pas d'obtenir des produits purs. La chaleur dégagée pendant la réaction, et aussi la formation d'un corps aussi énergique que la potasse ou la soude, entraînent l'attaque des récipients dans lesquels on opère et donnent même lieu à des réactions secondaires qui augmentent considérablement les impuretés. La préparation du silicium est sujette aux mêmes critiques

Nous ne saurions mieux faire pour le prouver, que de citer les résultats analytiques que nous fournit M. Vigouroux, concernant des échantillons de silicium, préparés par l'action du potassium sur le fluosilicate de potassium.

	I	II	III
Silicium libre.	22,81	41,58	54,21
Silice	12,32	11,18	16,13
Fer.	9,16	6,18	2,93
Potassium.	5,18	7,35	1,32
Eau et matière non dosée.	50,53	33,71	25,41
	100,00	100,00	100,00

Chacune de ces analyses, correspond à un produit, obtenu dans des conditions un peu différentes, afin même de faire ressortir l'influence des vases.

La première analyse se rapporte à un essai, où le fluosilicate de potassium a été réduit dans un tube en fer et la masse a été agitée avec une tige de fer.

Dans le second cas l'on a substitué au tube de fer un tube de verre et employé un agitateur en fer.

1. Vigouroux, *loc. cit.*

Enfin la troisième analyse correspond à un produit préparé uniquement dans le verre.

La nature du métal réducteur et celle des récipients jouent donc un rôle considérable au point de vue de la pureté du silicium produit. Ceci étant démontré il nous sera facile de nous rendre compte de la valeur des différents modes de préparation du silicium.

I. — *Action des métaux sur les composés halogénés du silicium.*

1° Action du fluorure ou du chlorure de silicium sur le potassium. (Berzelius) (1).

Le potassium décompose le gaz fluorure de silicium ou la vapeur de chlorure de silicium, il se produit du fluorure ou du chlorure de potassium et du silicium, que l'on isole par un lavage à l'eau.

2° Action du fluorure de silicium ou du chlorure de silicium sur le sodium. (H. Ste-Claire Deville) (2).

On fait passer un courant de fluorure de silicium ou de vapeurs de chlorure dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et contenant une nacelle pleine de sodium. On lave le produit obtenu avec de l'eau.

On peut encore substituer à ce dispositif le suivant :

Dans un tube de verre large et tapissé de feuilles minces de mica on répartit le sodium dans plusieurs nacelles. Les vapeurs de chlorure de silicium sont éliminées à la fin de l'opération, par un courant d'hydrogène. On lave ensuite avec de l'eau.

1. Berzelius. *Ann. de Pogg.*, tome I, p. 169.

2. H. Ste-Claire-Deville. *Ann. de chimie et de phys.*, (3) t. 49, p. 66.

3° Action du fluorure de silicium sur le magnésium.(Warren) (1).

Il se produit du silicium et du siliciure de magnésium. Cette réaction serait, suivant nous, susceptible de fournir du silicium pur.

4° Action du potassium ou du sodium sur les fluosilicates alcalins.

Les fluosilicates alcalins, qui peuvent être considérés, comme des composés doubles de fluorure de silicium et d'un fluorure alcalin, sont décomposés par le potassium ou le sodium ; le métal alcalin, s'empare du fluor, et le silicium est mis en liberté.

Cette réaction a été utilisée le plus souvent, pour la préparation du silicium amorphe, notamment par Berzelius (2), et Wœhler(3). Ainsi que le démontrent les analyses de M. Vigouroux que nous avons données plus haut, le produit que l'on obtient est très impur.

II. — *Action des réducteurs sur la silice et les silicates.*

1° *Action du sodium sur la silice.*

Nous avons dit plus haut, que la silice avait été réduite au moyen des vapeurs de potassium, pour la première fois par H. Davy (4) ; mais que ce savant n'avait pu, par suite de l'action d'un excès de métal, isoler ce corps simple. Berzelius (5) a reconnu qu'en chassant complètement l'excès de potassium on pouvait par ce procédé obtenir une petite quantité de silicium. H. Ste-Claire-Deville, a réduit par le sodium non pas la silice pure mais un silicate acide obtenu en fondant 98 p. de silice 27 p. de

1. Warren. *Chemical News*, tome 58, p. 215.
2. Berzelius. *Pogg. ann.*, t. I, p. 121.
3. Wœhler. *Liebigs Ann.*, tome 104, p. 107.
4. H. Davy, *loc. cit.*.
5. Berzelius, *Ann. de Gilb.* tome 36, p. 89.

spath d'Islande et 21 p. de carbonate de potassium pur et fondu. Ce verre, pilé grossièrement, était introduit avec une quantité de sodium insuffisante pour en décomposer même la moitié, dans un tube de verre ordinaire que l'on chauffait au rouge. On obtenait une matière noire contenant du silicium amorphe. Cette matière servait ensuite à H. Ste-Claire-Deville pour préparer le silicium fondu.

2° *Action du magnésium sur la silice.*

L'action réductrice du magnésium sur la silice, a été signalée dès 1864 par Phipson (1), et quelques années plus tard, en 1867, Parkinson (2) constata, dans les produits de la réduction, la présence du silicium et du silicate de magnésium.

En 1889, cette réaction fut reprise par Ludwig Gattermann (3). Il chauffe dans un tube à réaction ordinaire, à l'aide d'un bec Bunsen, une petite quantité d'un mélange de silice (sable quartzeux) et de magnésium, préparé suivant les proportions correspondant à l'équation :

$$SiO^2 + 2Mg = 2MgO + Si$$

Il se fait en un temps très court, une réduction accompagnée d'une vive incandescence. La réaction est si violente d'après cet auteur que si l'on emploie la silice précipitée, le tube de verre est entièrement déformé, et une partie de la matière est projetée en forme de gerbe de feu.

En employant un mélange plus riche en magnésium, la réaction se fait également avec incandescence, et on obtient un pro-

1. Phipson. *London R. Soc. Proc.*, tome 13.

2. Parkinson. *J. of. chem. Society. In* (2), tome 5, p. 128.

3. Gattermann. *Berichte d. deuts. chem. Gesells*, tome 22, p. 186.

duit demi fondu qui montre toutes les réactions du siliciure du magnésium. Le siliciure de magnésium se produit également dans le premier cas, aussi Gattermann conseille-t-il l'emploi d'un mélange de 1 p. de Mg pour 4 p. de sable pulvérisé.

10 grammes de magnésium en poudre sont additionnés de 40 gr. de sable sec et pulvérisé, et le mélange est placé dans un tube de 2 à 3 centimètres de large sur 15 centimètres de long, on le chauffe d'abord légèrement, puis dans toute la longueur; aussitôt, la réaction commencée à une extrémité, elle se propage dans toute la masse. L'opération dure quelques minutes, il reste un produit gris ou noir bleuâtre, non fondu qui se détache du tube avec facilité. Au contact de l'acide chlorhydrique il se dégage de l'hydrogène silicié.

Le produit ainsi obtenu, n'est donc pas du silicium pur, et la réaction n'a pas la simplicité qu'exigerait l'équation :

$$Si\,O^2 + 2\,Mg = Si + 2\,Mg\,O.$$

D'ailleurs, Gattermann ne donne pas d'analyse du produit obtenu et paraît beaucoup moins chercher à préparer du silicium pur, qu'à posséder un produit susceptible de remplacer le silicium impur obtenu au moyen des métaux alcalins, dans la préparation des composés du silicium, notamment de ses dérivés halogénés.

Dans un travail d'ensemble sur l'action réductrice du magnésium sur les oxydes métalliques M. Winkler (1) a également repris cette étude de l'action du magnésium sur la silice. D'après lui, la réaction :

$$Si\,O^2 + 2\,Mg = Si + 2\,Mg\,O.$$

1. Winckler. *Bericht. d. deustch. Chem. Gessells*, t. 23, p. 2652.

se fait en employant une molécule ou 60 gr. de Si O^2 et deux atomes de magnésium soit 48 gr. En chauffant seulement 0 gr. 2 de ce mélange, dans un tube fermé par un bout, il sort par l'ouverture une gerbe de feu et le tube est brisé. En opérant sur plus de 5 gr. et dans un courant d'hydrogène, la réaction est tellement violente qu'il y a presque toujours rupture du tube.

Le silicium obtenu n'est pas pur et renferme du siliciure de magnésium.

Pour éviter la présence du siliciure de magnésium. M. Winckler propose la réduction de la silice par le siliciure de magnésium, ou encore d'opérer la réduction en présence d'un excès de silice ou de magnésie (Si O^2 60 parties, Mg 24 parties), mais il ne précise pas les conditions de purification du produit et ne nous fournit aucune analyse.

Les recherches de M. Vigouroux (1) ont définitivement fixé les conditions rigoureuses, dans lesquelles on devait opérer, pour utiliser cette réaction plutôt complexe, du magnésium sur la silice, à la préparation du silicium amorphe pur.

Tout d'abord, ce chimiste a reconnu que les explosions violentes, les projections de matières signalées par M. Winckler étaient dues à une dessiccation incomplète des substances réagissantes, de plus que des mélanges parfaitement intimes donnaient des substances de coloration et de composition homogènes.

M. Vigouroux a en outre établi :

1° Que la réaction produite avec la quantité de magnésium strictement nécessaire à la réduction de la silice donnait un mélange de silicium amorphe et de silicium fondu et une petite quantité de siliciure de magnésium.

1, Vigouroux. *Ann. de Chimie et de phys.* (7) tome 12, p. 123.

2° Que la présence d'un excès de silice permettait d'éviter la formation du siliciure de magnésium mais qu'il était ensuite très pénible de se débarrasser de cet excès de silice.

3° La magnésie ajoutée au mélange de silice et de magnésium dans le but de modérer la réaction permet de préparer du silicium amorphe dans un grand état de pureté.

Préparation du silicium amorphe pur. Procédé de M. Vigouroux.

Les matières à employer doivent être choisies avec soin.

Le quartz aussi transparent que possible est pulvérisé et lavé aux acides.

Le magnésium en limaille du commerce, est privé des parcelles de fer qu'il peut contenir, à l'aide d'un aimant.

La magnésie pure du commerce est suffisante. On la calcine cependant fortement au préalable afin de la priver de toute trace d'humidité et de carbonate.

« Les proportions suivant lesquelles on fait réagir la silice et le magnésium sont indiquées par la formule

$$Si\,O^2 + 2Mg = Si + 2\,Mg\,O.$$

A ces deux substances, on ajoute une quantité de magnésie égale au quart de leur poids total.

Ces trois poudres, bien fines et bien sèches, sont agitées dans un mortier chaud, de façon à être amenées à constituer un mélange aussi intime que possible. Lorsqu'il se trouve parfaitement homogène, ce dont on s'assure par un examen à la loupe, on le verse dans un creuset en terre, capable d'en contenir une quantité double, et on le recouvre d'une petite couche de magnésie. Comme, quelques précautions que l'on prenne, ces corps absor-

bent toujours une certaine quantité d'humidité durant la manipulation précédente, il est nécessaire, pour les dessécher complètement, de placer le creuset dans une étuve maintenue à une température de 300° à 400°. Pour opérer la réduction, il suffit ensuite d'introduire ce dernier, tout chaud, dans le four Perrot préalablement porté au rouge vif. Au bout de deux à trois minutes, la réaction se déclare. Elle se manifeste par un bruissement de quelques instants et par une incandescence de toute la masse qui est brusquement portée au rouge blanc. Quelquefois il y a distillation de quelques grammes de magnésium qui s'échappent entre les bords du vase et de son couvercle. Dès qu'elle est effectuée, on éteint le foyer et, aussitôt après, on retire le creuset qu'on laisse refroidir, hermétiquement fermé, à l'abri de l'air dans un endroit sec. Le four, rallumé et ramené au rouge vif, est prêt pour une nouvelle charge. On constate, qu'après la réaction, la matière a augmenté de volume, ce qui légitime l'emploi de creusets de grande dimension. La réaction se produit à la température de 540° mesurée à la pince thermoélectrique. Cette indication peut être mise à profit lorsqu'il s'agit de sécher le mélange ; il suffit après l'avoir longtemps laissé à l'étuve dans un creuset d'introduire ce dernier encore chaud dans le four Perrot préalablement porté à sa température maxima et éteint au moment même. Par rayonnement, les parois de ce dernier échauffent graduellement la masse qui finit par perdre son humidité.

La charge pour un creuset de terre réfractaire n°. 14 comporterait :

Silice.	180	grammes.
Magnésium. . . .	144	—
Magnésie	81	—

Après refroidissement, on retire des creusets une matière parfaitement homogène de couleur marron clair, sans marbrures bleues ou brunes, poreuse et friable que l'on détache très facilement. Leurs parois internes sont devenues gris bleu, ce qui montre que l'action réductrice du magnésium s'est également exercée sur ces dernières. Si l'on veut obvier à cet inconvénient, on doit brasquer de magnésie l'intérieur des creusets ou bien rejeter les parties en contact avec elles. Il faut tenir compte enfin de l'action des gaz du foyer qui ont traversé ces mêmes parois et sont venus altérer les couches avoisinantes. Pour avoir le silicium le plus pur, il sera nécessaire d'écarter ces dernières et de prélever seulement la partie qui occupe le milieu. On procède ensuite aux traitements acides.

1° *Traitement à l'acide chlorhydrique.* — On projette d'abord la poudre dans l'acide chlorhydrique. Si, avant la réaction, le mélange était bien intime, il ne se dégage que peu ou pas de gaz spontanément inflammable sous l'action de cet agent ; donc, la formation du siliciure de magnésium peut être considérée comme négligeable. Lorsque toute attaque a cessé, on décante sur toiles, on lave et l'on sèche ; le magnésium et la magnésie sont éliminés.

2° *Traitement à l'acide fluorhydrique.* — Le résidu de l'opération précédente est projeté peu à peu dans une capsule de platine contenant de l'acide fluorhydrique froid. Il se forme une sorte de bouillie qui boursouffle et augmente de volume par suite de la grande quantité de gaz formée ; dans les premiers moments, des fumées blanches se dégagent. Au bout de quelques heures, l'écume est tombée, on décante et l'on reprend par le même liquide porté à 100° au bain-marie. Cette attaque doit se faire dans une grande capsule de platine à bord évasé. De temps en temps on

laisse refroidir et déposer le silicium, on décante, on renouvelle l'acide et on chauffe à nouveau. Enfin avant de laver à grande eau on fait disparaître les dernières traces de silice, qui pourraient être dissoutes à la faveur de l'acide fluorhydrique, en décantant ce dernier et en le remplaçant par de l'acide pur deux ou trois fois de suite. Après ce traitement le corps plus ou moins pâteux qui en résulte est projeté dans de grandes capsules d'ébonite contenant de l'eau froide. Le silicium amorphe se dépose peu à peu ; on décante et l'on renouvelle les eaux de lavage jusqu'à ce qu'elles ne soient plus acides ; finalement on jette le tout sur des toiles et l'on sèche.

3° *Traitement à l'acide sulfurique.* — Le résidu ainsi obtenu est projeté peu à peu dans une capsule de platine contenant de l'acide sulfurique concentré et froid ; il se manifeste parfois une attaque violente. Lorsqu'elle a cessé on chauffe pendant plusieurs heures à la température d'ébullition de cet acide. Les fluorures métalliques sont graduellement transformés en acide fluorhydrique qui se dégage et en sulfates qui restent. Après un certain temps d'ébullition, la capsule est abandonnée au refroidissement et son contenu additionné d'eau ; puis on chauffe à nouveau afin de faciliter la dissolution des sulfates anhydres formés au sein de l'acide sulfurique concentré. On décante, on lave à fond et l'on sèche : les matières métalliques sont éliminées.

Souvent une seule attaque à l'acide fluorhydrique puis à l'acide sulfurique est insuffisante pour enlever complètement la silice et les matières métalliques. Il faut alterner plusieurs fois les traitements avec ces deux liquides. De plus, comme certains sulfates anhydres, engendrés au milieu de l'acide concentré et s'hydratant ensuite très difficilement, refusent parfois de se laisser dissoudre par l'eau, il a paru prudent de reprendre la poudre par l'acide

chlorhydrique concentré et bouillant, après chaque traitement par l'acide sulfurique. Finalement, il ne reste plus qu'à laver énergiquement le silicium à l'eau chaude et qu'à le sécher à l'étuve. Pour qu'il soit absolument privé d'eau, il suffit ensuite de le chauffer dans des tubes de verre, en présence de l'hydrogène, jusqu'au voisinage du rouge ».

Dans ces conditions, M. Vigouroux obtient un silicium titrant 96 à 97 o/o. Pour obtenir un produit rigoureusement pur, il substitue au quartz, de la silice précipitée pure et du magnésium pur; il opère la réduction dans un tube de verre de Bohême brasqué à la magnésie et traversé par un courant d'hydrogène.

Action de l'aluminium sur la silice. — M. Vigouroux a essayé de substituer au magnésium, l'aluminium porphyrisé du commerce. L'aluminium porphyrisé est débarrassé des matières grasses, qui l'accompagnent généralement, par des lavages à l'éther et à l'alcool; on le sèche et on le mélange à de la silice pulvérulente suivant les proportions correspondant à la formule ci dessous:

$$3\,Si\,O^2 + 4\,Al = 3\,Si + 2\,Al^2\,O^3$$

et le tout est chauffé soit dans des tubes de verre, soit dans des creusets de terre. La réaction se produit vers 800° avec une légère incandescence. On obtient une poudre marron clair que l'on traite successivement par l'acide chlorhydrique l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique. On lave finalement à l'eau et on sèche. Le silicium obtenu est assez pur, cependant le procédé au magnésium donne un meilleur résultat.

· — Essais de préparation électrolytique du silicium.

H. Ste-Claire Deville (1) a le premier obtenu le silicium par voie électrolytique, d'une façon accidentelle en électrolysant un chlorure double d'aluminium et de sodium impur. C'est même cette expérience ainsi que nous l'avons relaté, plus haut qui lui a fourni le silicium cristallisé.

Gore (2) en électrolysant un mélange de carbonate et de fluosilicate de potassium a obtenu du silicium impur.

Hampe (3) a indiqué la mise en liberté du silicium amorphe dans l'électrolyse du silicate de sodium fondu.

Plus récemment M. Minet (4) a soumis à l'électrolyse un mélange formé de 60 gr. de chlorure de sodium, 30 gr. de fluorure double d'aluminium et de sodium, 5 parties d'alumine et 5 parties de silice. Il a obtenu dans ces conditions des alliages renfermant du silicium mais n'a pas isolé de silicium pur. L'électrolyse des composés siliciés est donc encore fort peu étudiée.

VI. — Propriétés physiques.

Le silicium peut être obtenu comme nous venons de le voir, soit sous la forme amorphe, soit sous la forme cristallisée.

Le silicium amorphe est une poudre brune, de coloration un peu plus claire que celle du bore amorphe.

---

1. H. Ste.-Claire Deville, *loc. cit.*
2. Gore, *Chemical News* tome 50.
3. Hampe, *Chemiker Zeitung*, t. 12, p. 841.
4. Minet, *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, tome 112.

Le silicium cristallisé se présente sous des aspects un peu différents suivant le mode de préparation employé. Lorsqu'on le prépare au moyen du zinc il affecte plus particulièrement la forme octaédrique ; préparé au moyen de l'aluminium il est généralement lamellaire, bien que dans ce cas la vitesse du refroidissement ait une influence très grande, sur la forme des cristaux. D'une façon générale, on peut dire que le silicium cristallisé varie comme aspect, suivant la nature du métal dissolvant, et les conditions du refroidissement.

Forme cristalline. — La forme cristalline du silicium cristallisé dans le zinc a été étudiée par De Senarmont (1).

Les aiguilles de silicium que l'on obtient par ce procédé sont généralement des prismes hexaèdres, terminés, soit par un pointement trièdre dont les faces reposent symétriquement sur les arêtes alternes; soit par un pointement hexaèdre très aigu, plus ou moins déformé et dont les faces paraissent reposer symétriquement sur celle du prisme, avec lesquelles elles se raccordent insensiblement.

D'autres groupements présentent des files rectilignes de petits cristaux d'apparence rhombœdrique, juxtaposés les uns aux autres suivant leur axe de figure et dans une situation parallèle.

Les angles des arêtes culminantes ou des pointements trièdres des prismes sont égaux à 70°32. (Angle du tétraèdre régulier).

On distingue en outre : dans certaines préparations des piles d'octaèdres réguliers parfaits, enfilés sur une même normale commune à deux de leurs faces parallèles, le cristal extrême simulant encore un pointement rhombœdrique.

M. Descloizeaux, a rencontré des octaèdres réguliers isolés,

1. De Senarmont, *Ann. de chimie et de Physique* (3) t. 47, p. 169.

mesurables sur tout leur contour, avec des angles de 109°28.

Le silicium en aiguille, quoique d'apparence rhomboédrique cristallise donc comme le diamant dans le premier système.

Enfin, M. A. Miller a examiné la variété dite graphitoïde et a constaté que la forme de ce silicium était encore l'octaèdre, mais avec une modification différente. Ces cristaux dérivent également du système cubique, leur aspect diffère seulement par suite d'une déformation par raccourcissement suivant un axe ternaire et aplatissement suivant deux faces opposées de l'octaèdre alors que pour le silicium en aiguilles les octaèdres sont déformés par allongement suivant un axe ternaire.

On attribue quelquefois au silicium dit graphitoïde une coloration gris fer avec reflet rougeâtre et au silicium en aiguille une teinte rappelant celle du fer oligiste, c'est là un caractère très variable suivant la nature du métal dissolvant et la grosseur des cristaux. Nous avons constaté que le silicium finement pulvérisé possédait une certaine transparence quelle que soit sa provenance et présentait alors une coloration rouge brun.

Dureté. — Le silicium raye le verre mais n'entame pas la topaze. Sa dureté serait de 6 à 7.

Coefficient de dilatation linéaire = 0,000 002 76. — L'allongement de l'unité de longueur passant de 0° à 100° est égal à 0,000 291 (Fizeau) (1).

Chaleur spécifique. — La chaleur spécifique du silicium, comme celle du carbone et du bore varie avec la température. Des déterminations ont été faites par Regnault ; (2) Kopp (3) ; Weber (4).

1. Fizeau. *C.-R. de l'Acad. des sciences*, t. 68, p. 1125.
2. Regnault. *Annal. de chimie et de Phys.* (3), t. 63, p. 5.
3. Kopp. *Liebigs annal. supp.*, 3, p. 73.
4. Weber. *Pogg Annal.*, t. 154, p. 552.

Déterminations de Regnault :

Entre 19° et 98°	Moyenne.	0,1774 pour Si, cristallisé
— 21° et 100°	—	0,1750 pour Si, fondu.

Déterminations de Kopp :

Si, cristallisé.	0.165
Si, fondu.	0.138
Si, amorphe ??	0.214

Déterminations de Weber :

Chaleur spécifique vraie à :

— 39°07	=	0.136
+ 43°13	=	0.1697
+ 71°07	=	0.1833
+ 100°09	=	0.1901
+ 156°60	=	0.1904
+ 212°00	=	0.2041
+ 252°03	=	0.2029

Fusion. — Les premiers essais de fusion du silicium, ont été tentés par Despretz (1) (1849). Malheureusement ses essais ont été faits avec un silicium préparé par le procédé de Berzelius, ce qui permet d'émettre un doute sur la pureté du produit obtenu. Il décrit ainsi son expérience :

« Le silicium que j'ai soumis à l'action du feu électrique s'est fondu avec facilité : il s'est immédiatement rassemblé en un globule un peu vitreux à la surface. Dans quelques points, la cassure de silicium réduit en globule est mate et peu différente de celle du charbon ; dans d'autres, c'est à peu près la cassure vi-

1. Despretz, *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, tome 29, p. 544.

treuse de certaines anthracites. Par le frottement avec la poudre d'émeri cette surface peut acquérir le poli d'un verre noir très foncé. »

Cette description ne correspond pas à l'aspect que nous reconnaissons aujourd'hui au silicium fondu. Ce qui est d'ailleurs fort explicable d'après le peu de garantie de pureté du produit.

H. Ste-Claire Deville (1), a obtenu dans plusieurs expériences du silicium fondu, notamment en chauffant jusqu'à départ complet du zinc, un culot de ce métal saturé de cristaux de silicium, ou bien encore, en exposant à un violent feu de forge les nacelles renfermant le mélange de sel marin et de silicium, résultant de l'action du chlorure de silicium sur le sodium.

Enfin il a fondu directement le silicium cristallisé et a pu même le couler dans une lingotière. Pour préserver les cristaux de silicium de l'oxydation superficielle pendant la fusion, ce qui aurait empêché la réunion de la matière, il avait la précaution d'ajouter quelques fragments de sodium. La température nécessaire pour opérer cette fusion est celle que l'on peut produire avec un bon four à vent, ou encore avec la forge de chimiste dite de Deville, en ayant soin d'employer comme combustible, du coke de cornue en menus fragments. Cette température est donc environ de 1400 à 1500°. Aucune détermination rigoureuse n'a été faite.

Au four électrique la fusion s'opère en quelques minutes et c'est généralement sous la forme de silicium fondu que ce métalloïde est obtenu ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Le silicium fondu est d'un gris d'acier bleuté, sa couleur ne

1. H. Ste-Claire-Deville. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, tome 45, p. 165.

diffère pas sensiblement de celle du silicium cristallisé. Sa cassure est très cristalline.

Volatilisation. — Le silicium paraît ne pas se volatiliser sensiblement, aux températures habituelles de nos foyers, ainsi qu'il résulterait des expériences de Schutzenberger et Colson. Ces savants firent notamment l'expérience suivante :

Du silicium cristallisé a été placé au fond d'un petit creuset en charbon de cornue, et recouvert d'un disque de même matière, sur lequel reposait une lame de platine. Le creuset, fermé par un couvercle tourné, était enfoui dans une brasque titanifère et maintenu pendant une heure et demie au blanc éblouissant. Le platine n'a que très peu augmenté de poids et ses propriétés n'ont guère été altérées. Or, on sait que le silicium possède à haute température une grande affinité pour le platine et le transforme en un siliciure fusible. Dans cette expérience le platine ne fondait pas et n'augmentait pas de poids.

Nous croyons cependant, que l'expérience précédente n'est pas suffisamment probante, étant données nos connaissances actuelles sur les propriétés du silicium et son affinité pour le carbone. Les vapeurs de silicium, qui auraient pu se produire, auraient été vraisemblablement absorbées, par le disque de charbon de cornue recouvrant le silicium.

Au four électrique, le silicium distille avec la plus grande facilité. « Avec un courant de 300 ampères et 80 volts, on peut obtenir la volatilisation du silicium. On trouve sur le tube froid de petites sphères de silicium fondu, attaquables par le mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique » (H. Moissan) (1).

---

1. H. Moissan. *Annales de Chimie et de Physique* (7). tome 8, p. 133.

Densité. — Le silicium amorphe pur préparé par l'action du magnésium sur la silice a pour densité 2,35 à 15° (Vigouroux) (1)

Le silicium cristallisé paraît avoir une densité très voisine. Les nombres donnés par les différents auteurs ne présentent pas une concordance parfaite.

Silicium dit graphitoïde.	2.49	(Wœhler (2).
— —	2.044	(C. Winkler) (3).
Silicium prismatique.	2.490 à 2.493	(Deville).
— —	2.34	(Rammelsberg).

Le silicium fondu possède la même densité que le silicium cristallisé (Troost et Hautefeuille).

Spectre du silicium. — Les premiers travaux sur le spectre du silicium ont été publiés par Seguin (4) en 1862, qui examina le spectre produit par l'étincelle électrique éclatant dans le fluorure de silicium. Mitscherlich (5) en 1864 obtint un spectre continu par la combustion d'un mélange d'hydrogène et de fluorure de silicium. Salet (6) répéta cette expérience avec les chlorure, bromure et iodure de ce métalloïde et put obtenir des spectres de lignes, qui par comparaison lui permirent d'établir les raies propres au silicium. Il examina également le spectre de l'étincelle

1. Vigouroux, *loc. cit.*
2. Wœhler. *Ann. Liebigs*, t. 97, p. 266.
3. Winkler. *Journal f. prakt Chemie*, t. 91, p. 199.
4. Seguin, 1862. *Comptes-rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 54.
5. Mitscherlich. *Pogg. Annal.*, 1864.
6. Salet, 1873. *Annales de chimie et de physique* (4), t. 28.

jaillissant entre deux pôles de silicium. De leur côté MM. Troost et Hautefeuille (1) dans un travail d'ensemble sur les spectres des métalloïdes ont étudié le spectre de l'étincelle jaillissant dans le chlorure de silicium. Depuis, un certain nombre de déterminations spectrales ont été faites ; citons parmi les plus récentes celles de M. A. de Grammont (2) et de MM. Eder et E. Valental (3).

Spectre électrique du silicium :

	637 635	
β	599,5 597	
γ	505,8 504	
δ	443 441	vague
ε	413	
ζ	388	vague

1. Troost et Hautefeuille, 1871. *Comptes-rendus de l'Acad. des Sciences*, tome 73, page 620.

2. A. de Grammont. *Bull. de la Soc. Chim. de Paris* (3), tome 19, p. 551.

3. Eder et E. Valental. *Akad. Wiss. Wien*, 107, 11, p. 41.

Spectre de combustion.

Chlorure de silicium.	Bromure de silicium.	Iodure de silicium.
622	620	620
612 605 faible.	605 très faible.	
595	595	595.
587 578 faible.	579 faible.	
567 δ	567	567
559 551 faible.	556 548 faible.	551
545 β	545	545
537 527 faible.	535 527 faible.	533 faible.
522 α	522	522
514 faible.		
507	507	507
501 γ	501	
495 très faible.	495 très faible.	495
487,5 ε	487 faible.	488
481		
474 très faible.	477 faible.	
469		
465 très faible.		
457 faible.		
452 très faible.		
446 faible.		

Propriétés électriques du silicium. — Le silicium fondu et cristallisé, conduit faiblement l'électricité et s'échauffe par suite considérablement, sous l'influence du courant. Becquerel a rendu manifeste cette propriété par une expérience de cours très élégante :

« Si l'on met du silicium, en petits cristaux cylindroïdes, dans une capsule de platine en communication avec un des pôles d'une pile et que l'on ferme le circuit avec un fil de platine en ne touchant qu'un des cristaux, on voit aussitôt ce dernier devenir incandescent ainsi que les cristaux adjacents. En élevant le fil, tous les

cristaux se suivent en formant une chaîne ayant une température rouge blanc. »

Récemment M. Ferdinand Le Roy (1) a songé à utiliser la très faible conductibilité du silicium au chauffage par l'électricité, il se sert du silicium cristallisé qu'il agglomère sous forme de bâtons.

Il a comparé la résistance de ces agglomérés de silicium avec celle du charbon et du maillechort.

Il employait des bâtons ayant 40 mmq. de section sur 10 centimètres de longueur.

Il a publié les résultats comparatifs suivants :

Silicium.	200.000.000 microhms.
Charbon	150.000 —
Maillechort	850 —

Poids atomique. Atomicité. — Le poids atomique du silicium a fait l'objet d'un assez grand nombre de déterminations dont voici les principales :

Nom des auteurs des déterminations.	*Poids atomique trouvé.*
Berzelius (2).	29.6 à 30.4.
Pelouze (3).	28.4 à 28.5.
Deville (4).	30.4.
Dumas (5).	28.11
Schiel (6). . , ...	28.01
Winkler (7).	28.9 à 29.4.
Clarke (8).	28.195.
Thorpe et Young (9). . . .	28.332.

1. Ferdinand Le Roy. *Comptes-Rendus de l'Acad. des Sciences.* T. 126 p. 244.
2. Berzelius, *loc. cit.*
3. Pelouze. *Comptes-rendus de l'Acad. des Sciences*, tome 20, p. 1047.
4. Deville. *Ann. de chimie*, (3) tome 49, p. 77.
5. Dumas. *Ann. de chim. et de Phy.* (3), tome 55, p. 183.
6. Schiel. *Ann. Liebigs*, t. 120, p. 94.
7. Winkler. *J. pr. Chem.*, t. 91.
8. Clarke. *Philosophical Magaz* (5), t. 12. p. 101.
9. Thorpe et Young. *J. of. Chemical Society*, t, 51, p. 576.

VII. — Propriétés chimiques.

Il est actuellement établi que le silicium amorphe pur, ne diffère pas au point de vue chimique du silicium cristallisé. La plus ou moins grande activité, que le silicium amorphe semble posséder, dans quelques cas, paraît surtout attribuable à un état plus grand de division.

L'hydrogène n'a pas d'action sensible sur le silicium.

La plupart des métalloïdes s'y combinent. Le fluor attaque le silicium à la température ordinaire avec une vive incandescence ainsi que l'a montré M. H. Moissan (1). Le chlore et le brome réagissent avec incandescence à des températures variables. M. Vigouroux (2) a déterminé ces températures d'attaque pour le silicium amorphe.

Chlore.	450°
Brome.	500°

L'iode l'attaque au rouge mais sans incandescence visible. Dans ces réactions, le silicium est transformé, en un composé halogéné correspondant.

Le silicium était considéré comme à peu près inaltérable dans l'oxygène à haute température, M. Vigouroux a montré qu'il n'y avait là qu'une inactivité accidentelle, et a pu opérer la combustion du silicium. Dans l'oxygène pur et sec, elle se produit vers 400° avec un vif éclat. Voici le dispositif qu'il conseille d'employer :

« Pour effectuer la combustion du silicium, il suffit de le placer sur une nacelle dans un tube en verre de Bohême, traversé par

1. H. Moissan. *Loc. cit.*

2. Vigouroux. *Loc. cit.*

un fort courant d'oxygène sec et de chauffer rapidement le tout sur une grille à gaz. Il ne tarde pas à devenir incandescent et à continuer à brûler si le courant est suffisant. On peut encore, dans un cours, faire arriver un courant rapide d'oxygène bien sec au fond d'un creuset de porcelaine évasé, au moyen d'un petit tube recourbé. Le vase est chauffé par un fort bec de gaz, de façon à être maintenu à la température à laquelle le métalloïde peut prendre feu. On projette de temps en temps du silicium dans le creuset : il s'enflamme brusquement et sa combustion produit une incandescence éblouissante, qui persiste un certain temps. Dans ce cas, l'expérience réussit toujours parce que, le silicium étant soumis à un échauffement brusque, la combustion commence sur l'ensemble de la masse en même temps et dégage assez de chaleur pour fondre la silice et mettre à nu les particules sous-jacentes dont la combustion devient ainsi possible. »

Le soufre se combine au silicium avec incandescence vers 600° en donnant du sulfure.

Au-dessous de 1000° l'azote est sans action, à plus haute température il se forme un azoture. Le phosphore et l'arsenic sont sans action à leur température d'ébullition.

Le bore et le carbone s'y combinent à haute température. Ce dernier donne notamment un composé intéressant de formule SiC dont nous parlerons plus loin.

Un très grand nombre de métaux se combinent au silicium et donnent des siliciures définis parfois très bien cristallisés. D'autres au contraire, dissolvent simplement ce métalloïde lorsqu'ils sont fondus et l'abandonnent sous forme de cristaux en se solidifiant.

Les hydracides gazeux attaquent le silicium en donnant le

composé halogéné correspondant, ou un mélange de ce composé et d'un composé ternaire hydrogéné.

L'hydrogène sulfuré donne à la température du rouge du sulfure de silicium.

Le gaz ammoniac est décomposé au rouge il se dégage de l'hydrogène, et l'azote est fixée par le silicium.

La vapeur d'eau est décomposée au rouge cerise, mais la réaction est rapidement entravée par suite de la formation de silice.

Le silicium réduit la plupart des composés oxygénés des métalloïdes ; le protoxyde d'azote, le bioxyde d'azote, l'anhydride phosphorique, l'anhydride arsénieux sont réduits et parfois même la réaction est vive et a lieu avec incandescence. L'anhydride carbonique est ramené à l'état d'oxyde de carbone. L'oxyde de carbone et l'anhydride sulfureux ne sont pas sensiblement altérés vers 1000°. Il en est de même de l'anhydride borique.

Les acides étendus ou concentrés sont sans action sur le silicium sauf le mélange d'acide nitrique et fluorhydrique qui le dissout rapidement même à froid. L'acide fluorhydrique aqueux seul est sans action quelle que soit sa concentration.

Un très grand nombre d'oxydes métalliques sont réduits par le silicium, surtout à la température du four électrique, c'est dans ce cas un moyen de préparer les siliciures métalliques.

Les hydrates alcalins fondus, ou en solutions concentrées, dissolvent rapidement le silicium. Il en est de même pour les carbonates alcalins.

Les oxydants tels que le chromate de plomb, le bichromate de potassium, le chlorate de potassium l'oxydent aussi très facilement.

CHAPITRE II

Combinaisons du silicium avec l'hydrogène.

Si le silicium semble quelquefois se rapprocher du carbone et donner des composés de constitution comparable, il paraît difficile de pousser la comparaison bien loin lorsqu'il s'agit des composés hydrogénés. En regard des nombreux carbures d'hydrogène nous ne pouvons placer que deux siliciures d'hydrogène, l'hydrogène silicié SiH^4 et le sous-hydrure $(Si^2H^3)^n$. Ce dernier est encore fort peu étudié.

HYDROGÈNE SILICIÉ.

SiH^4

Historique. — L'hydrogène silicié est un corps gazeux qui a été découvert en 1857 par Buff et Wœhler, qui observèrent sa formation, dans l'action des acides sur l'aluminium ou le silicium impur et sur quelques siliciures métalliques. Dans ces conditions le gaz est toujours mélangé d'une forte proportion d'hydrogène.

1. Buff et Wœhler. *Liebigs annal*, tome 102, p. 265, et t. 103, p. 218.

Il fut obtenu pur par MM. Friedel et Ladenburg (1) par la décomposition de l'éther siliciformique tribasique en présence du sodium.

$$4SiH(OC^2H^5)^3 = SiH^4 + 3Si(OC^2H^5)^4.$$

Le rôle du sodium n'a pu être exactement déterminé.

PRÉPARATION. — La réaction donnée par MM. Friedel et Ladenburg est la seule qui permette actuellement d'obtenir l'hydrogène silicié pur.

Lorsque la présence du gaz hydrogène ne gêne point, on peut obtenir un mélange des deux gaz en faisant réagir un acide sur un siliciure métallique.

1° *Préparation de l'hydrogène silicié pur :*

« 5 grammes environ de l'éther, ont été introduits dans un tube bouché muni d'un tube abducteur ; du sodium a été ajouté et le tube a été chauffé doucement.

La plus grande partie du gaz qui se dégageait a servi à balayer l'air de l'appareil, et les dernières portions seulement ont été recueillies sur le mercure dans un tube gradué ».

MM. Friedel et Ladenburg ont analysé le gaz ainsi obtenu et ont constaté qu'il était constitué par du gaz hydrogène silicié pur.

2° *Préparation de l'hydrogène silicié mélangé d'hydrogène.*

Le siliciure de magnésium paraît être celui qui donne la plus grande proportion d'hydrogène silicié lorsqu'on l'attaque par l'acide chlorhydrique, aussi est-il généralement employé.

Wœhler (2) donne le procédé de préparation suivant :

---

1. Friedel et Ladenburg. *Ann. de chimie et de physique* (4), t. 23, p. 439.

2. Wœhler, *Liebigs annal.*, tome 107, p. 112.

On mélange intimement :

40 p. de chlorure de magnésium anhydre.

35 p. de fluosilicate de sodium.

10 p. de chlorure de sodium fondu.

20 p. de sodium coupé en menus fragments.

On projette ce mélange dans un creuset de Hesse, préalablement porté au rouge et on recouvre immédiatement le creuset, on donne un petit coup de feu ; la réaction s'annonce par un crépitement à l'intérieur du creuset. Lorsque le sodium cesse de brûler à l'orifice du creuset on laisse refroidir.

On obtient une masse de couleur foncée formée par du siliciure de magnésium impur.

On introduit ce siliciure dans un flacon à deux tubulures, dont l'une porte un tube à dégagement et l'autre un tube à entonnoir. L'appareil est ensuite complètement rempli d'eau bouillie, le tube à dégagement se rend sous une cloche, également remplie d'eau privée d'air, et on verse alors l'acide chlorhydrique par le tube à entonnoir. Le gaz se dégage avec violence et il se produit une écume noire qui passe par le tube à dégagement. On transvase ensuite le gaz dans une autre cloche pour le débarrasser de cette écume. Si on a eu soin d'employer de l'eau bouillie dans toutes les opérations, le gaz est spontanément inflammable.

Wœhler indique encore pour la préparation du siliciure de magnésium impur le produit résultant de l'action du sodium sur un mélange de cryolithe et de chlorure double de magnésium et de sodium. Gattermann (1) utilise le siliciure que l'on obtient en réduisant 1 p. de sable par 1 partie 1/2 de magnésium.

Propriétés physiques. — L'hydrogène silicié pur est un gaz

1. Gattermann. *Bericht*, tome 22, p. 186.

ncolore, non spontanément inflammable à la température et à la pression ordinaire, mais une légère élévation de température ou une diminution de pression en provoque la décomposition.

La liquéfaction de l'hydrogène silicié a été effectuée par M. Ogier (1) au moyen de l'appareil de M. Cailletet. Son point critique est voisin de 0°

T.	Pression observée	Etat physique.
+ 1°	200 à 300 atm.	Gaz.
0°	150 à 200.	»
— 1°	100.	Liquide.
— 5°	70.	»
— 11°	50.	»

L'hydrogène silicié est insoluble dans l'eau privée d'air.

Action de la chaleur. — La chaleur décompose l'hydrogène silicié en silicium amorphe et hydrogène, en donnant un volume gazeux double du volume primitif. Cette décomposition commence vers 400° (Ogier) (2).

Action de l'étincelle. — Soumis à l'action de fortes étincelles, l'hydrogène silicié est rapidement détruit en hydrogène et silicium amorphe. L'action inverse c'est-à-dire la production d'hydrogène silicié par union directe du silicium et de l'hydrogène à la température de l'arc électrique n'a pu être obtenue par M. Friedel.

Action de l'effluve. — Sous l'influence de l'effluve l'hydrogène silicié est détruit et il se condense sur les parois du tube un enduit jaune, le volume de gaz augmente jusqu'à une limite sensiblement constante dont le rapport au volume primitif est compris

1. Ogier. *Ann. de Chimie et de Physique* (5) t. 20,
2. Ogier, *loc. cit*,

entre : $\frac{1}{1.29}$ et $\frac{1}{1.21}$ (Ogier). Il se produit dans cette expérience un sous-hydrure que nous décrirons plus loin.

Thermochimie. — Chaleur de combustion. 324 cal. 3. Chaleur de formation. Si. crist. + $H^4 = 24$ cal. 8 (Ogier).

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques de ce gaz sont encore fort peu étudiées. Il semble doué d'une assez grande activité chimique. Le chlore le décompose très facilement, avec flamme en donnant de l'acide chlorhydrique et du tétrachlorure de silicium. Le brome et l'iode donnent lieu à une réaction plus complexe.

L'hydrogène silicié peut s'enflammer spontanément dans l'air ou dans l'oxygène suivant les cas. Il brûle avec une flamme très éclairante avec formation de flocons blancs de silice ou d'un mélange de silicium et de silice suivant que l'oxygène est en excès ou non.

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus ne réagissent point sur ce gaz.

La potasse en solution se décompose et s'empare du silicium. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$Si\,H^4 + 4\,KOH = Si\,O^4K^4 + H^8$$

Cette réaction est employée constamment pour la recherche et le dosage de l'hydrogène silicié. Les autres alcalis réagissent d'une façon identique.

Les chlorures de phosphore, d'antimoine et d'étain, transforment l'hydrogène silicié, en tétrachlorure de silicium.

Enfin, l'hydrogène silicié fournit avec les solutions de sels métalliques, des précipités dont l'étude n'a pas été faite.

On voit que l'étude chimique de ce gaz est loin d'être terminée. Elle l'est cependant suffisamment pour nous montrer que

l'analogie avec le méthane CH^4 est très faible et que la plupart des réactions l'éloigne de ce carbure d'hydrogène.

SOUS-HYDRURE DE SILICIUM.

$(Si^2 H^3)^n$.

Berzelius (1), admettait la présence d'un hydrure de silicium solide dans son silicium amorphe actif, H. Ste-Claire Deville (2), n'a pu vérifier ce fait.

Le sous-hydrure $(Si^2 H^3)^n$, a été obtenu par M. Ogier (3), dans l'action de l'effluve sur l'hydrure gazeux, ainsi que nous l'avons signalé plus haut.

C'est un corps amorphe de couleur jaune, dont voici les principales propriétés :

« 1° La potasse en solution à froid, en dégage de l'hydrogène.

2° Chauffé modérément au contact de l'air, il s'enflamme et brûle en projetant de petites étincelles. L'inflammation a lieu également lorsqu'on frotte la substance avec un corps dur, lorsqu'on essaye par exemple de la détacher des tubes où elle est fixée à l'aide d'une lame de couteau.

3° Projeté dans le chlore il s'enflamme spontanément.

4° Chauffé avec précaution dans une atmosphère d'hydrogène ou d'azote, le sous-hydrure se détruit en donnant de l'hydrogène silicié facile à mettre en évidence soit par sa combustion avec dépôt de silice, soit par son inflammation spontanée à l'air. Si la

---

1. Berzelius, *Pogg annal*, t. 1, p. 212.
2. H. Ste-Claire Deville, *Ann. de Chim. et de Phys.* tome 49, p. 62.
3. Ogier, *loc. cit.*

température est trop élevée on n'obtient naturellement que de l'hydrogène et du silicium.

5° L'eau exerce peu d'action au moins immédiatement, il est en outre insoluble dans les différents réactifs que j'ai examinés, alcool, éther, benzine, chloroforme, chlorure de silicium et silicichloroforme » (Ogier).

CHAPITRE III

Composés métalloïdiques du silicium.

I. — Combinaisons du silicium avec les métalloïdes de la première famille.

COMBINAISONS FLUORÉES DU SILICIUM.

Le tétrafluorure de silicium $Si F^4$ est le seul composé binaire fluoré du silicium, dont l'existence soit bien établie. On connaît en outre une combinaison de ce gaz avec l'acide fluorhydrique désignée sous le nom d'acide hydrofluosilicique $Si F^4 2HF$.

TÉTRAFLUORURE DE SILICIUM.

$Si F^4$

Ce fluorure est signalé depuis longtemps, nous le trouvons mentionné dans les œuvres de Scheele (1) mais sa véritable nature ne fut connue qu'après les travaux de Gay-Lussac et

1. Scheele, *Opuscule* 2, p. 67.

Thénard et de Berzelius. M. H. Moissan l'a obtenu dans l'action directe du fluor sur le silicium.

Préparation. — On le prépare en chauffant un mélange d'une partie de sable fin et sec ou de verre pulvérisé, et d'une partie de fluorure de calcium avec six parties d'acide sulfurique concentré. L'opération doit être faite dans un vase de verre à parois épaisses que l'on chauffe au bain de sable. On recueille le gaz sur le mercure.

On peut remplacer le sable par un silicate riche en silice, tel que l'émeraude ou le lépidolithe.

Propriétés physiques. — Le fluorure de silicium est un gaz incolore, fumant à l'air, d'odeur suffocante. Faraday (1) a pu le liquéfier à 105° sous une pression de neuf atmosphères. Olszewsky (2) l'a solidifié à 102° dans un tube de verre, en une masse blanche amorphe qui se vaporise lentement, sans passer par l'état liquide à la façon de l'anhydride carbonique.

Densité de vapeur.		Densité calculée.
3.57.	(J. Davy)	3.619
3.6.	(Dumas)	

Action de l'étincelle. — Le fluorure de silicium est un corps très stable. M. Moissan (3) n'a pu le décomposer par le passage de fortes étincelles pendant une heure. L'arc électrique le décompose avec départ de silicium (Troost et Hautefeuille) (4).

1. Faraday. *Liebigs annal*, t. 56, p. 152.
2. Olszewsky. *Monatsheft. f. Chemie*, tome 5, p. 127.
3. H. Moissan. *Ann. de chim. et de physique* (6), tome 12.
4. Troost et Hautefeuille. *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, tome 43, p. 443.

Propriétés thermochimiques.

$$Si + F^4 = Si\ F^4 + 277.5\ (Guntz).$$

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation considérable de ce composé permet de prévoir que très peu de corps simples seront susceptibles de le décomposer. Quelques métaux réagissent cependant sur le fluorure de silicium, parmi lesquels nous citerons le sodium, le potassium et le magnésium. Il se produit comme nous l'avons vu plus haut du silicium et un fluorure métallique.

Le fluorure de silicium est absorbé par l'eau avec dégagement de chaleur. (Hammerl), 22 cal. 34 pour 1 molécule Si F^4.

La plupart des oxydes métalliques absorbent le fluorure de silicium avec dégagement de chaleur, parfois même avec incandescence, il se forme généralement un mélange de silice et de fluorure métallique. Les alcalis hydratés peuvent agir différemment; c'est ainsi que la potasse donne la réaction suivante :

$$3\ Si\ F^4 + 4KOH = SiO^2 + 2\ (SiF^4 2KF) + 2H^2O$$

tandis que pour la soude, l'équation exprimant la réaction est :

$$Si\ F^4 + 4NaOH = SiO^2 + 4NaF + 2H^2O$$

on ne connaît pas encore d'explication satisfaisante de ces différences d'actions.

L'hydrogène sulfuré n'est pas décomposé par le fluorure de silicium à haute température.

Le gaz ammoniac s'unit directement et donne un produit blanc solide volatil sans décomposition répondant à la formule Si F^4 $2AzH_3$.

L'hydrogène phosphoré s'y combine également sous forte pres-

sion et donne à — 22° sous 50 atm. des cristaux brillants (Besson) (1).

Le fluorure de silicium se combine aussi aux amines: ainsi l'aniline donne le composé $(SiF^4)^2\ 3C^6H^5AzH^2$; les autres amines donnent des composés semblables.

Sous-fluorure de silicium. — MM. Troost et Hautefeuille ont signalé la formation d'un sous-fluorure de silicium vraisemblablement Si^2F^6 lorsqu'on fait passer un courant rapide de fluorure de silicium sur du silicium chauffé à une température voisine de celle du ramollissement de la porcelaine.

On l'isole en refroidissant brusquement au moyen du tube chaud froid le produit de la réaction. Ce composé est solide, blanc. Il se détruit en présence de l'eau en dégageant de l'hydrogène.

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE.

$Si\ F^6\ H^2$.

Historique. — La découverte de l'acide hydrofluosilicique est corrélative de celle du fluorure de silicium, duquel elle résulte par l'action seule de l'eau. Mais sa véritable composition fut établie seulement en 1824 par Berzelius (2).

Il détermina la quantité de silice qui reste dissoute quand on fait réagir le fluorure de silicium sur l'eau et établit sa composition quantitative.

Préparation. — On prépare cet acide en faisant passer un courant de gaz fluorure de silicium dans l'eau, en ayant soin d'adopter un dispositif, tel que le tube amenant le gaz ne soit pas

1. Besson. *Comptes-Rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 110, p. 80.
2. Berzelius. *Pogg. Ann.* t. I, p. 172.

obstrué par la silice gélatineuse qui prend naissance en même temps. On peut par exemple faire arriver le tube amenant le fluorure de silicium sous une couche de mercure ou bien terminer le tube par un entonnoir ne plongeant que très peu dans l'eau.

Pour l'obtenir pur, on décompose le fluosilicate de baryum par l'acide sulfurique.

1 Il se forme un précipité de silice, mais les 2/3 du silicium restent en solution sous la forme d'acide fluosilicique $Si F^4 2 H F$, la réaction peut s'écrire :

$$3 Si F^4 + 2H^2O = (2 Si F^4 2HF) + SiO^2$$

On peut encore le préparer en faisant réagir l'acide fluorhydrique dissout sur un excès de silice.

Dans l'industrie, on emploie généralement la décomposition du fluorure de silicium par l'eau ; ce fluorure de silicium étant obtenu par la calcination au rouge blanc d'un mélange de spathfluor et de quartz ou de silicate riche en silice.

Propriétés. — On ne connaît pas l'acide hydrofluosilicique anhydre $Si F^6 H^2$. Sa solution concentrée, peut fournir des cristaux correspondant à la formule $Si F^6 H^2 + 2H^2O$, ils fondent à 19° en se décomposant partiellement à partir de cette température en fluorure de silicium et acide fluorhydrique (Kessler) (1).

En refroidissant au-dessous de 0° on peut obtenir un autre hydrate $Si F^6 H^2 + 4 H^2O$ (Truchot) (2).

Stolba a donné un tableau indiquant les densités des solutions de l'acide et les teneurs correspondantes (3).

---

1. Kessler. *Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 90, p. 1285.

2. Truchot *Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 98, p. 821.

3. Stolba. *Journal für Prak*, t. 90 p. 193.

La solution de l'acide hydrofluosilicique est fortement acide au papier de tournesol et se décompose par la concentration.

Cet acide dissout un certain nombre de carbonates et d'oxydes métalliques et fournit des sels bien définis. Nous n'entrerons pas dans le détail de ces combinaisons très nombreuses dont un très grand nombre sont isomorphes avec les fluotitanates, les fluozirconates et les fluostannates.

L'acide hydrofluosilicique a un pouvoir antiseptique assez considérable.

Il ralentit la fermentation à la dose de 0,1 à 0,5 o/o. On l'emploie pour le traitement des mélasses.

Propriétés thermochimiques. — Chaleur de formation 66 cal. 6 (1).

L'ydrate $Si F^6 H^2$ 4 H^2O donne une chaleur de dissolution de 8 cal.

COMBINAISONS CHLORÉES DU SILICIUM.

Les combinaisons chlorées du silicium sont assez nombreuses. On connaît :

Un tétrachlorure $SiCl^4$,

Un sesquichlorure Si^2Cl^6

Un bichlorure Si^2Cl^4

Un composé correspondant au chloroforme le silicichloroforme $Si H Cl^3$ et un certain nombre d'oxychlorures.

---

1. Truchot. *loc. cit.*

TÉTRACHLORURE DE SILICIUM.

Historique.— Le tétrachlorure de silicium a été obtenu, pour la première fois, par Œrstedt (1) par l'action du chlore, sur un mélange de silice et de charbon.

Préparation.— Le meilleur procédé pour obtenir du chlorure de silicium, et que nous avons eu l'occasion d'expérimenter souvent, consiste à traiter le silicium graphitoïde par le chlore, on obtient ainsi un tétrachlorure de silicium très pur renfermant un excès de chlore que l'on peut enlever en rectifiant le chlorure de silicium avec un tube à boules et rejetant les premières portions. La presque totalité du produit passe d'ailleurs à température constante, il nous suffit pour éliminer les traces de chlore restantes d'agiter avec un peu de mercure et de rectifier de nouveau.

On peut encore préparer ce composé d'après la méthode d'Œrstœdt, c'est-à-dire en faisant réagir le chlore à la température du rouge vif sur des boulettes formées d'un mélange de silice et de noir de fumée.

Gattermann (2) fait réagir le chlore sur le produit brut provenant de l'action du magnésium sur la silice.

On peut encore traiter par le chlore les siliciures métalliques.

Propriétés physiques. — Le tétrachlorure de silicium est un liquide incolore fumant à l'air.

---

1. Œrstedt. *Jahesbericht*, tome 6, p. 119.
2. Gattermann *loc. cit.*

Température d'ébullition.		Pression.
(Is. Pierre) (1). . . .	59°	769 m/m
(Haagen) (2)	58°	756 —
(Regnault) (3)	56°8	760 —
(Thorpe) (4)	58° à 58°3	765 —
—	57°,57	760 —

Le tableau de ses tensions de vapeur jusqu'à l'ébullition a été déterminé par Regnault (5).

Son point critique est situé vers 230°, sa densité a été l'objet d'un certain nombre de déterminations :

	Densité	
A 0°	1,5237	(Isidore Pierre)
A 20°	1,4878	(Haagen)
A 15°	1,4928	(Mendelejeff)
A 0°	1,5240	(Thorpe)

Isidore Pierre d'une part et Thorpe d'autre part ont étudié sa dilatation :

Densité de vapeur trouvée. .	5,939	Dumas (6)
— calculée. .	5,868	

La chaleur spécifique de 10° à 15° est 0,1904 d'après Regnault et 0,1995 d'après Ogier entre 12° et 50°.

Haagen en a déterminé l'indice de réfraction et a trouvé pour

1. Is. Pierre. *Ann. de chimie et de Physique*, 3° série, t. 15, p. 325.

2. Haagen. *Pogg. ann.* t. 13, p. 123.

3. Regnault. *Relations des expériences pour déterminer les lois et les données physiques relatives aux calculs des machines à feu*, t. II, p. 679.

4. Thorpe. *Chem. Soc.* t. 37, p. 327.

5. Regnault, *loc. cit.*

6. Dumas. *Ann. de chim. et de physique* (2), t. 33, p. 368.

le rouge α 1,4119, pour le vert β 1,200 et pour le violet λ 1,4244 (spectre de l'hydrogène).

En brûlant le chlorure de silicium fournit un spectre de combustion que nous avons donné plus haut.

Propriétés thermo-chimiques. — Chaleur de formation.

Si (am) $+ Cl^4 = SiCl^4$ liquide $+ 157$ cal 6 (Troost et Hautefeuille).

Propriétés chimiques. — Le chlorure de silicium de même que le fluorure est un composé très stable, on peut le distiller sur le potassium, sur le mercure, sur le sodium, sans le décomposer; cependant la vapeur surchauffée réagit sur les métaux alcalins, sur le magnésium, l'aluminium avec formation de chlorure métallique et de silicium libre, d'autres métaux tels que l'argent peuvent fixer une partie du chlore et former des composés moins chlorés.

Le chlorure de silicium est décomposé par l'eau. En présence d'une petite quantité d'eau ce chlorure de silicium paraît se dissoudre, le liquide reste presque transparent; si on augmente la quantité d'eau, il se précipite peu à peu de la silice.

L'hydrogène sulfuré agit au rouge et donne le composé. $Si\,Cl^3HS$ (mercaptan silicique trichloré), liquide limpide décomposable par l'eau. Point d'ébullition 95° à 97°.

Le gaz ammoniac le transforme en une masse blanche répondant à la formule $SiCl^4 6AzH^3$ Persoz(1). Avec l'hydrogène phosphoré, on obtient une combinaison semblable $Si\,Cl^4 7PhH^3$ (Besson) (2).

L'oxygène ne réagit point à la température ordinaire sur le chlorure de silicium, mais si l'on fait passer dans un tube chauffé au rouge un mélange de vapeurs de chlorure de silicium et d'oxygène, on obtient des oxychlorures. L'étincelle d'induc-

1. Persoz. *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. 44, p. 319.

2. Besson. *Comptes-Rendus de l'Acad. des sciences*, t. 110, p. 240.

tion donne un résultat analogue (Troost et Hautefeuille) (1). La plupart des oxydes métalliques décomposent le chlorure de silicium et presque toujours il se forme un chlorure métallique et de la silice ou un silicate.

Les hydracides donnent des dérivés de subtitution sur lesquels nous reviendrons plus loin. Le chlorure de silicium réagit sur un très grand nombre de composés organiques.

SESQUICHLORURE DE SILICIUM.

$Si^2 Cl^6$.

Ce composé a été obtenu pour la première fois par M. Friedel et Ladenburg (2) en faisant réagir le chlore sur le sesquiiodure en présence du sulfure de carbone. MM. Troost et Hautefeuille (3) l'ont également obtenu en faisant réagir la vapeur de tétrachlorure sur le silicium à la température de ramollissement de la porcelaine. Il se produit également lorsque l'on traite le sesquiiodure de silicium par le bichlorure de mercure (Friedel) (4).

Le sesquichlorure de silicium est un liquide incolore, bouillant à 146°, 148°.

Point de fusion, — 14° (Troost et Hautefeuille), — 1° (Friedel).

Densité à l'état liquide à 0° 1,58.

Densité de vapeur trouvée. 9,7

Densité de vapeur calculée. 9,29

1. Troost et Hautefeuille. *Annales de chimie et physique* (5), t. 7, p. 469.

2. Friedel et Ladenburg, *Liebigs Annal.*, t. 203, p. 253.

3. Troost et Hautefeuille, *Ann. de chim. et de phys.*, t. VII, p. 459.

4. Friedel, *Comptes-rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 73, p. 497.

Ce corps fume à l'air, et se décompose rapidement au contact de l'eau et donnant une solution presque limpide, de laquelle l'ammoniaque précipite abondamment la silice ; à basse température, l'eau donne l'acide silici-oxalique. MM. Troost et Hautefeuille ont étudié l'action de la chaleur sur ce chlorure et constaté qu'il présentait la curieuse propriété de se décomposer entre 350° et 1000° et d'être stable au-dessus et au-dessous de ces deux points. Cette propriété leur a permis d'expliquer quelques phénomènes de volatilisation apparente du silicium. Les autres propriétés chimiques de ce composé sont peu étudiées. M. Besson (1) a obtenu sa combinaison avec le gaz ammoniac.

BICHLORURE DE SILICIUM.

$Si^2 Cl^4$.

Le bichlorure de silicium appelé aussi sous-chlorure de silicium se forme en même temps que le précédent sous l'action de la vapeur du tétrachlorure de silicium sur le silicium (Troost et Hautefeuille) (2).

C'est un corps liquide à la température ordinaire, qui décompose l'eau en présence de l'ammoniaque en dégageant plus d'hydrogène que le sesquichlorure.

SILICICHLOFORME.

$Si H. Cl^3$.

Si l'on considère l'hydrogène silicié comparativement au méthane, on peut admettre aisément la substitution d'un halogène tel

---

1. Besson. *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, tome 110, p. 516.

2. Troost et Hautefeuille. *Loc. cit.*

que le chlore à un, deux ou trois atomes d'hydrogène en vue de produire les dérivés analogues aux différents méthanes chlorés. Un seul de ces composés, a pu être obtenu jusqu'ici, il correspond au chloroforme comme formule, mais la plupart de ces propriétés, l'en éloignent nettement.

Il a été découvert par Buff et Wœhler en 1857 (1), qui le considéraient comme une combinaison de tétrachlorure de silicium et d'acide chlorhydrique, de formule ($Si^2 Cl^3$ 2 H Cl) Si = 21. Friedel et Ladenburg (2) (1867), l'identifièrent comme constitution au chloroforme.

Préparation. — La préparation qui a été utilisée par Buff et Wœhler puis par MM. Friedel et Ladenburg, consiste à faire passer un courant lent de gaz acide chlorhydrique sec sur du silicium cristallisé, placé sur une grille à analyse et chauffé à une température inférieure au rouge. On sépare le silicichloroforme, par des distillations fractionnées répétées, du produit brut.

On peut encore préparer le silicichloroforme, en faisant réagir le gaz acide chlorhydrique sur le siliciure de cuivre, ce procédé a été notamment employé par M. C. Combes (3).

Le siliciure de cuivre cassé en fragment de la grosseur d'une noisette est introduit dans l'espace annulaire compris entre deux tubes de fer dont l'un fermé par un bout constitue le vase inférieur et l'autre sert à faire arriver un courant de gaz acide chlorhydrique. L'appareil est placé dans un bain de vapeur de diphénylamine dont la température d'ébullition correspond à un rendement maximum, on obtient ainsi un produit renfermant

---

1. Buff et Wœhler, *Liebigs annal.* T. 104 p. 96.
2. Friedel et Ladenburg. *Bull. Soc. chim.* 2e série t. VII, p. 322.
3, C. Combes, *Bull. Soc. chim.* 3e série, t. VII, page 242,

80 o/o de silicichloroforme que l'on sépare par des distillations fractionnées.

Cette méthode peut s'appliquer à la préparation du silicibromoforme mais le rendement est moins bon.

Propriétés. — Le silicichloroforme est un liquide incolore, bouillant à + 42° (Wœhler), à + 35°, + 37° (Friedel et Gattermann).

Densité =1,65.

Densité de vapeur=4,64 (Friedel et Ladenburg), théorie 4,69.

Comme le tétrachlorure de silicium, ce corps fume à l'air, sa vapeur est aussi inflammable que la vapeur d'éther, et brûle avec une flamme verdâtre en donnant de la silice et de l'acide chlorhydrique ; si l'on mélange sa vapeur avec de l'oxygène on a un mélange détonnant. Au rouge le silicichloroforme est décomposé en acide chlorhydrique, tétrachlorure de silicium, et silicium qui se dépose sous forme de miroir. Le chlore le décompose dès la température ordinaire en donnant du tétrachlorure de silicium. Le brome le transforme à 100° en chlorobromures. Au contact de l'eau et à 0° le silicichloroforme donne une matière floconneuse blanche répondant à la formule $S^2O^3H^2$ et qu'on a appelée anhydride siliciformique.

Le silicichloroforme se combine au gaz ammoniac, mais le produit obtenu n'a pas une composition constante. Sous l'influence d'une pression de 40 atm. à +5°, il donne avec l'hydrogène phosphorée PH^3 une combinaison cristallisée instable (Besson)(1).

---

1. Besson. *Comptes-rendus de l'acad. des Sciences*, tome 112, p. 531.

OXYCHLORURES DE SILICIUM.

L'oxygène comme nous l'avons vu, peut réagir sur la vapeur de silicium pour donner un mélange d'oxychlorures dont le plus étudié est l'oxychlorure $Si^2 OCl^6$ qui a été découvert par MM. Friedel et Ladenburg.

D'autres composés ont été signalés par MM. Troost et Hautefeuille.

OXYCHLORURE DE SILICIUM.

$Si^2 OCl^6$

C'est le premier oxychlorure connu, il fut préparé en 1868 par MM. Friedel et Ladenburg.

Préparation. — On le prépare en faisant passer un mélange d'air et de tétrachlorure de silicium à travers un tube de porcelaine chauffé dans un four à vent à la température du rouge blanc. On fait passer le produit condensé plusieurs fois dans l'appareil et ensuite on le rectifie ; on recueille les portions bouillant vers 137° à 138°. Cet oxychlorure se produit encore par l'action d'un mélange de chlore et d'oxygène sur le silicium cristallisé (Troost et Hautefeuille) (1), à une température ne dépassant pas 800°.

Propriétés. — Liquide limpide, bouillant vers 137° à 138° fumant à l'air.

Densité de vapeur trouvée 10,05, calculée 9,86.

Il est décomposable par l'eau avec formation de silice et d'acide chlorhydrique, il attaque l'alcool absolu en donnant le corps

1. Troost et Hautefeuille. *Bull. Société chim.* 2e série. t. 35, p. 360.

$Si^2O(OC^2H^5)^6$, il réagit également sur le zinc éthyle d'après l'équation :

$$Si^2OCl^6 + 3Zn(C^2H^5)^2 = Si^2O(C^2H^5)^6 + 3ZnCl^2.$$

AUTRES OXYCHLORURES.

Il paraît exister de nombreux oxychlorures de silicium. D'après MM. Troost et Hautefeuille, on obtient par l'action répétée de l'oxygène sur le silicium la série des composés suivants : (1).

	Pt d'ébullition.
Si^4OCl^7.	vers 125°
$Si^4O^2Cl^6$.	136° 139°
$Si^4O^3Cl^5$.	152° 154°
$Si^4O^4Cl^4$.	198° 202°
$Si^4O^5Cl^3$.	vers 300°
$Si^4O^6Cl^2$.	vers 400°
$Si^4O\,Cl$.	solide à 440°

Ces formules sont celles données par les auteurs avec la notation des équivalents; M. Friedel (2) a reconnu que quelques-uns de ces composés correspondaient à des mélanges.

COMPOSÉS BROMÉS DU SILICIUM.

Tétrabromure de silicium.

Le tétrabromure de silicium a été préparé par Serullas en 1830 : ses modes de préparation sont absolument identiques à ceux du tétrachlorure.

---

1. Troost et Hautefeuille, (*loc. cit.*).

2. Friedel. *Bulletin de la Société chimique* (2), tome 16, page 244.

Propriétés. — Le tétrabromure de silicium est un liquide incolore, fumant à l'air.

Point de fusion — 12° à — 13°.

Point d'ébullition 148° à 150° (Serullas), 153° à 154° (Gattermann) 153°,4 sous la pression de 762 m/m 5 (Isidore Pierre).

La densité à l'état liquide est 2,8128 (Isidore Pierre) 2,82 (Reynolds).

La régularité de sa dilatation est remarquable et représentée par la formule suivante :

$$
\begin{aligned}
1 + At = 1 &+ 0{,}000\,952\,572\,440\,t. \\
&+ 0{,}000\,000\,756\,742\,t^2. \\
&+ 0{,}000\,000\,000\,292\,074\,t^3.
\end{aligned}
$$

Chaleur de formation d'après Berthelot :

$$
Si + \left\{ \begin{array}{lll} Br^4 \text{ gaz} & \text{dégage} & 120{,}4 \\ Br^4 \text{ liq.} & & 104{,}4 \\ Br^4 \text{ sol.} & & 103{,}9 \end{array} \right\} Si\,Br^4 \text{ liq.}
$$

Il se décompose au contact de l'eau comme le tétrachlorure et d'ailleurs la plupart de ses réactions sont comparables.

Le gaz ammoniac donne le composé $Si\,Br^4 7AzH^3$ (Besson) (1) il réagit également sur les amines aromatiques (Reynolds) (2).

CHLOROBROMURES DE SILICIUM.

Les trois chlorobromures suivants ont été obtenus :

$Si\,Br^3Cl$
$Si\,Br^2Cl^2$
$Si\,Br\,Cl^3$

1. Serullas. *Pogg. Annal.*, t. 24, p. 341.
2. Besson. *Comptes-Rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 110, p. 240.
3. Reynolds. *Chem. soc.*, t. 50, p. 202.

Si Br³ Cl. — Ce corps a été préparé par Reynolds (1) en faisant réagir un mélange de brome et de chlore sur des boulettes de silice et de charbon à la température du four à vent.

M. Besson (2) a préparé un mélange des trois chlorobromures en faisant réagir le gaz acide bromhydrique sur le chlorure de silicium, on rectifie ce mélange en recueillant ce qui passe entre 120° et 130° puis on refroidit à — 60°. On obtient le chlorobromure $Si Br^3 Cl$ à l'état solide que l'on sépare du liquide qui renferme surtout $Si Br^2 Cl^2$.

Le composé est un liquide incolore, fumant à l'air.

Point d'ébullition, 140° — 144° (Reynolds), 126°-128° (Besson).

Point de fusion 39°.

Densité à l'état liquide 2,432 (Reynolds).

Densité de vapeur trouvée 10,43 (Reynolds) calculée 10,47.

Si Br² Cl².— Le chlorobromure $Si Br^2 Cl^2$ a été préparé pour la première fois par MM. Friedel et Ladenburg (3). Il se produit dans l'action du brome sur le chlorosulfure de silicium ou bien encore dans l'action de l'acide bromhydrique sur le silicichloroforme. Nous avons vu que M. Besson obtenait également ce composé par l'action de l'acide bromhydrique sur le chlorure de silicium.

Ce corps constitue un liquide fumant à l'air incolore, bouillant à 100° (Friedel et Ladenburg) à 103° 105° (Besson). Il est encore liquide à — 60°.

Il est décomposable par l'eau et se combine au gaz ammoniac pour donner le corps. $Si Br^2 Cl^2 5 AzH^3$.

Si Br Cl³. — Dans les réactions précédentes qui ont servi à

---

1. Reynolds. *Chem. soc.*, t. 51, p. 590.
2. Besson. *Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 112, p. 188.
3. Friedel et Ladenburg. *Ann. Liebigs*, t. 145, p. 187.

préparer le composé, $Si\ Br^3\ Cl$ et $Si\ Br^2\ Cl^2$, il se forme toujours une certaine quantité de ce troisième chlorobromure ; il a été isolé par MM. Friedel et Ladenburg et préparé de nouveau par M. Besson. C'est encore un liquide incolore bouillant à 80°, décomposable par l'eau. Sa combinaison ammoniacale a pour formule $2Si\ Br\ Cl^3\ 11\ Az\ H^3$ (Besson).

SESQUIBROMURE DE SILICIUM

$Si^2\ Br^6$

Ce composé prend naissance dans l'action du brome sur le sesquiiodure (Friedel et Ladenburg) (1). C'est un solide à la température ordinaire. Il bout à 240°. Il est décomposable par l'eau; traité par la potasse il dégage de l'hydrogène.

SILICI-BROMOFORME

$Si\ HBr^3$

Signalé par Buff et Wœhler (2) (1857), dans le produit résultant de l'action de l'acide bromhydrique sur le silicium, ce corps a été ensuite préparé par Gattermann (3), qui le décrit comme un liquide incolore bouillant à 115° — 117°, de densité, 2,7 à la température ordinaire.

M. Besson (4) en faisant réagir le gaz acide bromhydrique

---

1. Friedel et Ladenburg, *loc. cit.*

2. Buff et Wœhler. *Liebigs annal.*, tome 104, p. 99.

3. Gattermann. *Berichte*, t. 22, p. 193.

4. Besson. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome 112, page 531.

bien sec sur le silicium cristallisé, à une température inférieure au rouge a obtenu du bromure de silicium mélangé à 5 o/o de silicibromoforme. Il a pu isoler ce dernier par distillation fractionnée.

Le silicibromoforme est un liquide incolore distillant sans décomposition à 109°-111° dans un gaz inerte. Il reste liquide à 60°. D'après cet auteur le silicibromoforme est très difficile à manier, il fume abondamment à l'air et peut s'enflammer spontanément. Sa vapeur forme avec l'air des mélanges détonnants ; il est décomposable par l'eau et par les alcalis avec violence.

Il se combine facilement avec le gaz ammoniac et la réaction peut se produire avec incandescence, le produit résultant n'a pas de composition définie. Il se combine sous l'influence de la pression également à l'hydrogène phosphoré.

COMPOSÉ. $Si^2 H Br^5$

Mahn (1) a obtenu, en faisant passer un courant d'hydrogène silicié dans du brome, un composé répondant à la formule ci-dessus, c'est un corps liquide bouillant à 230° solidifiable à — 89°.

COMPOSÉS IODÉS DU SILICIUM.

L'iode et le silicium donnent une série de composés aussi complète que celle des composés chlorés.

1. Mahn *Jahresb*, 1869, p. 248.

On connaît :

Le tétraiodure	SiI^4
Le sesquiiodure	Si^2I^6
Le biiodure	Si^2I^4
Le siliciiodoforme	$SiHI^3$

ainsi que les chloro et les bromoiodures.

TÉTRAIODURE DE SILICIUM.

SiI^4

Historique. — En faisant réagir l'acide iodhydrique sec sur le silicium au-dessus du rouge, Buff et Wœhler (1) ont obtenu un composé iodé du silicium renfermant de l'hydrogène auquel ils ont attribuéla formule $Si^2I^5H^2$ ($Si=21$), que M. Friedel (2) a reconnu être constitué par un mélange de tétraiodure de silicium et de siliciiodoforme, ce savant a en outre préparé le tétraiodure de silicium à l'état de pureté en faisant réagir la vapeur d'iode entraînée par un courant d'acide carbonique sur le silicium chauffé au rouge.

Préparation. — La vapeur d'iode entraînée par le gaz carbonique sec est amenée dans un tube incomplètement rempli de silicium cristallisé chauffé au rouge. On évite un courant trop rapide d'iode, et avec un tube très long, les cristaux qui se subliment dans la partie froide du tube sont blancs et le liquide qui provient de leur fusion est jaunâtre.

On dissout le produit dans le sulfure de carbone et on l'agite avec le mercure. On filtre et on distille ensuite le sulfure de car-

1. Buff et Wœhler. *Liebigs ann.* t. 104, p. 99.

2. Friedel. *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 67, p. 98.

bone, puis l'iodure de silicium dans un courant de gaz carbonique.

Gattermann (1) le prépare en remplaçant le silicium par le produit résultant de la réduction directe de la silice par le magnésium.

Propriétés. — Le tétraiodure de silicium bien purifié est un corps incolore, cristallisant en octaèdres réguliers, transparents, isomorphes avec le tétraiodure de carbone CI^4.

Point de fusion 120°5.

Point d'ébullition 290°.

Chaleur de formation d'après Berthelot.

$$\text{Si am} + \left\{ \begin{array}{lll} I^4 \text{ gaz dégage} & + 58 \text{ cal. } 0 \\ I^4 \text{ liq.} \quad — & + 45 \text{ cal. } 2 \\ I^4 \text{ sol.} \quad — & + 30 \text{ cal. } 4 \end{array} \right\} SI^4 \text{ sol.}$$

Densité de vapeur trouvée 19,12 à 360°

Densité de vapeur calculée 18,56.

Ce produit est soluble dans le sulfure de carbone.

Le tétraiodure de silicium distille sans décomposition dans un courant de gaz inerte, la vapeur prend feu à l'air. Il se décompose par l'eau en donnant de la silice et de l'acide iodhydrique.

L'alcool absolu réagit avec énergie suivant l'équation :

$$Si\,I^4 + 2\,C^2\,H^6O = SiO^2 + 2\,C^2\,H^5\,I + 2\,HI.$$

Avec l'éther la réaction est un peu différente, il se produit en outre de l'éther silicique :

$$Si\,I^4 + 4\,(C^2\,H^5)\,^2O = Si\,[OC^2\,H^5]\,^4 + 4\,C^2\,H\,^5\,I.$$

1. Gattermann *Bericht*, t. 22, p. 190.

SESQUIODURE DE SILICIUM.

$Si^2 I^6$.

Le tétraiodure de silicium chauffé en présence d'argent réduit, divisé et sec, perd une partie de son iode et se transforme en sesquiiodure $Si^2 I^6$:

$$2 Si I^4 + 2 Ag. = 2 Ag. I + Si^2 I^6.$$

Propriétés. — Le sesquiiodure de silicium est incolore, cristallisé en prismes hexagonaux courts ou en rhomboèdres brisés.

Point de fusion dans le vide 250°, avec décomposition partielle et formation d'un produit rouge orangé (Friedel et Ladenburg) (1).

BIIODURE DE SILICIUM.

$Si^2 I^4$.

Ce composé paraît exister dans le produit de la décomposition du sesquiiodure de silicium (Friedel et Ladenburg) (2).

SILICIODOFORME.

$Si H I^3$

Nous avons vu que Büff et Wœhler (3) avaient obtenu un composé hydrogéné du silicium, en faisant réagir le gaz iodhydrique

1. Friedel et Ladenburg, *loc. citée.*

2. Friedel et Ladenburg. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences.* T. 68.

3. Büff et Wœhler, *loc. cit.*

en excès, sur le silicium cristallisé. Le produit complexe de cette réaction a été étudié par M. Friedel (1), qui en a isolé le silicioforme Si H I^3.

Propriétés. — Liquide incolore, réfringent.

Point d'ébullition 220°; densité à 0° 3,362 ; densité à 20° 3,314.

CHLOROÏODURES DE SILICIUM.

L'acide iodhydrique sec réagit au rouge sur la vapeur de chlorure de silicium et donne un mélange assez complexe duquel M. Besson (2) a pu isoler les dérivés suivants :

Si Cl^3 I.	Liquide incolore PE	113° 114°,	liquide à 60°.
Si Cl^2 I^2.	—	172°	— id.
Si Cl I^3.	—	234° 237°	fond à + 2°.

Ces liquides fument abondamment à l'air, et se colorent rapidement en rouge par suite de la mise en liberté de l'iode. Ils sont décomposables par l'eau.

Ces composés prennent encore naissance dans l'action du chlorure d'iode sur le silicium cristallisé au rouge (3).

BROMOIODURES DE SILICIUM.

Les 3 bromoïodures :

Si Br^2I .
Si $Br^2$$I^2$.
Si Br I^3.

1. Friedel. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, t. 67, page 98.

2. Besson. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, tome 112, p. 611.

3. Besson. *Loc. cit.*, p. 1314.

ont été obtenus par M. Besson (1) dans l'action du bromure d'iode sur le silicium cristallisé à une température voisine du rouge.

Le composé $Si\ Br^2I$ se produit surtout dans l'action de l'acide iodhydrique sec sur le silicium.

Le silicibromoforme chauffé vers 200-250° en tube scellé avec de l'iode donne le bromoïodure $Si\ Br^3I$.

Le bromoïodure $SiBr^3I$ est un liquide incolore bouillant à 192° et fondant à + 14°.

Le composé $Si\ Br^2I^2$ bout vers 230° et fond à + 38°. Enfin le troisième dérivé $Si\ BrI^3$ est également un solide blanc fusible à 53° et distillant à 255°.

Ces corps se combinent au gaz ammoniac.

II. — Combinaison du silicium avec les métalloïdes de la deuxième famille.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SILICIUM.

L'anhydride silicique $Si\ O^2$, est le seul composé binaire oxygéné du silicium, que nous connaissions avec certitude. Il semble cependant, que des combinaisons moins riches en oxygène, puissent être préparées. En dehors des nombreux hydrates siliciques, il existe, en effet, quelques composés ternaires renfermant du silicium de l'oxygène et de l'hydrogène et qu'il serait possible de considérer comme des hydrates d'un oxyde anhydre: tel que $Si\ O$ ou Si^2O^3.

---

1. Besson. *C. R. de l'Acad. des Sciences*, tome 112, p. 1447.

ANHYDRIDE SILICIQUE.

$Si O^2$.

Le titre de cet ouvrage, ne nous permet pas d'entrer, dans l'exposé des propriétés des nombreuses variétés de silice anhydre ou hydratée, que nous offre la nature ; nous laisserons donc de côté, ce qui concerne l'étude minéralogique du plus important composé du silicium, pour n'étudier qu'au point de vue purement chimique les variétés amorphes ou cristallisées de silice que l'on peut préparer dans le laboratoire.

Silice cristallisée.

On connaît 3 variétés naturelles cristallisées de silice.

1° Le quartz ou cristal de roche, cristallisé dans le système rhomboédrique et présentant de très intéressantes propriétés optiques : D = 2.65 à 15°.

2° La tridymite se présentant en petites lames hexagonales, le plus souvent groupées trois à trois. D = 2,2 à 2,3.

3° L'asmanite, en petits grains cristallisés arrondis appartenant au système orthorhombique. D = 2,245.

Il y a plus qu'une dissemblance cristallographique entre ces deux dernières variétés et le quartz ; la différence de densité est d'un ordre tel qu'il y a lieu d'admettre un degré de polymérisation différent.

Nous donnerons les principaux procédés, qui ont permis de reproduire artificiellement, ces silices cristallisées naturelles.

Quartz. — A. — Reproduction par voie humide.

1° Par l'action de la chaleur et de la pression sur une solution acide ou alcaline de silice gélatineuse (Schafhautl).

2° En chauffant, en tube scellé à 200-300°, de la silice gélati-

neuse, en suspension dans l'acide chlorhydrique étendu, ou dans de l'eau chargée d'acide carbonique (De Sénarmont) (1).

3° Par l'action de l'eau sur le verre, à la température de 400°. (Daubrée) (2).

4° Le silicate de soude en solution à 180°, en réagissant sur le verre peut également donner du quartz (Maschke) (3).

5° Certains composés fluorés attaquent la silice gélatineuse, ou la poudre de verre ; sous l'influence de la pression et d'une température généralement comprise entre 250 et 300° et sont susceptibles de donner du quartz (Hautefeuille, Kroustchoff, W. Bruhns) (4).

6° La silice provenant de la dialyse chauffée pendant plusieurs mois à 250° donne peu à peu du quartz (5).

7° Enfin nous citerons une expérience due à M. Friedel (6) dans laquelle ce savant a obtenu le quartz mélangé à du feldspath orthose en chauffant dans des tubes fermés, à haute température, un mélange liquide formé d'eau, de silice, d'alumine et de silicate de potasse.

B. — *Reproduction par voie sèche.*

1° La décomposition de la vapeur de tétrachlorure de silicium

---

1. De Sénarmont. *Annales de chimie et de physique* (3) t. 32, p. 129.

2. Daubrée. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, tome 45, p. 792.

3. Maschke. *Pogg. Ann.* tome 145, p. 549.

4. Bruhns. *Chem. Centr. Blatt.*, 1889, p. 2887.

5. Krontschoff. *Comptes-rendus de l'Acad. des Sciences*, tome 104, p. 602.

6. Friedel. *Bull. soc. minéralogique*, 1879.

par la vapeur d'eau, dans une cornue de terre chauffée au rouge, a permis à Daubrée (1) de réaliser la synthèse du quartz.

2° Daubrée (2) a encore obtenu du quartz, en faisant passer un excès de vapeur de chlorure de silicium, au rouge, sur de la chaux, il se produit un mélange de silicate et de quartz.

3° La fusion de la silice avec un phosphate alcalin donne également du quartz (Hautefeuille) (3).

Ce savant a encore obtenu du quartz en chauffant la silice au sein du tungstate de soude maintenu liquide près de son point de fusion.

Tridymite. — A. *Reproduction par voie humide.*

1° MM. Friedel et Sarrasin (4) ont obtenu la tridymite mélangée à du quartz, en chauffant de la silice gélatineuse, en présence d'une solution alcaline, en tube scellé à haute température.

2° Dans l'attaque du verre par une solution de silicate de sodium, il se produit de la tridymite au-dessus de 180° (O. Maschke) (5).

B. *Reproduction par voie sèche.*

1° En chauffant, la silice avec du tungstate de sodium fondu à haute température (Hautefeuille) (6).

2° Par fusion d'un silicate dans la perle de phosphore, il se pro-

---

1. Daubrée. *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences*, t. 29, p. 227.

2. Daubrée. *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences*, t. 339, p. 153.

3. Hautefeuille. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. 93, p. 686.

4. Friedel et Sarrasin. *Comptes-Rendus de l'Acad. des Sciences*, tome 92, p. 1374.

5. O. Maschke. *Jahresbericht*, 1872, p. 227.

6. Hautefeuille. *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences*, t. 78, p. 1133.

duit un agrégat de cristaux de tridymite que l'on isole par dissolution de la perle (G. Rose) (1).

3° A la température du four à porcelaine, la silice chauffée en présence de phosphate ou de carbonate de soude, ou bien encore de borax, fournit de la tridymite en notable quantité, que l'on isole par l'acide chlorhydrique.

Asmannite. — Cette variété de silice, qui a été rencontrée par Maskeleyne dans un fer météorique, n'a pas encore été reproduite artificiellement d'une façon certaine.

Anhydride silicique $Si\ O^2$ *amorphe.*

La silice amorphe s'obtient dans un grand nombre de réactions de décomposition des silicates. On la connaît, sous forme de silice fondue ou calcinée, ou bien encore de silice distillée.

La silice fond difficilement au chalumeau de Deville ; au four électrique sa fusion et sa volatilisation sont très rapidement obtenues.

Préparation. — 1° *Silice fondue.* — Pour obtenir la silice fondue il suffit de chauffer au four électrique pendant trois à quatre minutes avec un courant de 350 ampères sous 50 volts, du quartz concassé, ou de la silice amorphe comprimée, dans un creuset de charbon. Avec un courant de 950 ampères et 45 volts, on opère en quelques minutes la fusion de 1 kg. de silice (Moissan) (2).

2° *Silice distillée.* — M. Henri Moissan (3) a obtenu la distilla-

1. G. Rose. *Jahresbericht*, 1867, p. 10.

2. Moissan. *Annales de chimie et de physique* (7), t. 8, p. 133.

3. Moissan. *Loc. cit.*

tion de la silice en quantité notable en prolongeant de quelques minutes l'expérience précédente.

Pour recueillir commodément la silice, il est utile d'employer un four électrique, dont le couvercle porte une ouverture verticale au-dessus du creuset, laissant passer la vapeur de silice.

On dispose une cloche en verre ou un récipient métallique sur cette ouverture, et l'on peut obtenir ainsi, en 10 ou 15 minutes, une vingtaine de grammes d'une poudre blanche très légère, qui est purifiée d'une petite quantité de chaux entraînée, par un lavage à l'acide chlorhydrique étendu.

3° *Silice anhydre amorphe.* — Pour préparer de la silice anhydre pure, on emploie souvent la décomposition par l'eau du fluorure de silicium, la silice gélatineuse, qui se produit, est lavée par décantation, séchée et calcinée ensuite fortement, dans un creuset de platine.

On peut encore utiliser la silice obtenue par l'action d'un acide, sur un silicate soluble. Le lavage est dans ce dernier cas beaucoup plus difficile.

Propriétés. — La silice fondue a une densité inférieure à celle du quartz. 2.22. (Deville).

La silice sublimée lentement dans les hauts-fourneaux a une densité de 2.323 (Rammelsberg). La silice distillée au four électrique a une densité de 2. 4. (H. Moissan). Elle se présente en petites sphères pleines, visibles à l'œil nu, mélangées de silice amorphe. L'anhydride silicique obtenue par calcination de l'hydrate silicique a une densité voisine de 2.2.

Les propriétés chimiques des différentes variétés de silice ne diffèrent point notablement. Il est à remarquer toutefois que les silices les moins denses sont aussi les plus attaquables par les réactifs.

Les acides, sauf l'acide fluorhydrique, sont sans action sur la silice. Les lessives alcalines, au contraire, l'attaquent facilement. Il en est de même des solutions de carbonates alcalins.

Parmi les métalloïdes de la première famille, le fluor seul réagit sur la silice. Le chlore et le brome donnent cependant en présence du charbon, et à haute température, du chlorure ou du bromure de silicium.

Le soufre ne réagit point sur la silice, toutefois cette dernière est réduite, si l'on fait réagir le sulfure de carbone à haute température, avec production de sulfure de silicium.

L'azote se combine au silicium, ainsi que nous le verrons plus loin, mais ne paraît pas réagir sur la silice, même en présence du carbone, à une température inférieure à celle où le carbone lui-même réduit la silice. Nous avons vu plus haut, l'action du carbone sur la silice et la production possible du silicium dans cette réaction.

En présence du carbone un certain nombre de métaux, réduisent la silice et donnent des fontes siliciées ou des siliciures définis. Les métaux alcalins et alcalino-terreux, le magnésium et l'aluminium réagissent directement.

La silice est attaquée par les alcalis fondus, par les carbonates alcalins fondus et fournit des silicates solubles.

Les oxydes alcalino-terreux, et d'une façon générale, les oxydes métalliques donnent par voie sèche de véritables verres. Certains composés oxygénés métalloïdiques ou métalliques s'unissent facilement à l'acide silicique pour donner naissance à un acide mixte; tels sont, l'acide tungstique, l'acide molybdique, qui fournissent de nombreux sels très bien cristallisés, dont quelques-uns se prêtent admirablement à l'étude cristallographique et qui

ont été utilisés notamment par M. Wyrouboff dans ses recherches sur l'isomorphisme.

COMBINAISONS TERNAIRES DE SILICIUM, D'OXYGÈNE ET D'HYDROGÈNE

L'anhydride silicique Si O^2, ne s'hydrate pas directement au contact de l'eau, et ce n'est que schématiquement, que nous connaissons les dérivés immédiats de l'hydratation de la silice.

L'action de l'eau, sur un certain nombre de composés binaires du silicium (dérivés halogénés, sulfure, etc.) ou sur les éthers siliciques, ou bien encore la décomposition des silicates et des siliciures métalliques par les acides, donnent cependant naissance à des composés ternaires renfermant du silicium, de l'hydrogène et de l'oxygène.

Quelques-unes de ces combinaisons peuvent être considérées comme des hydrates siliciques, mais certaines d'entre elles (silicon leucon, acide siliciformique, etc.) pourraient plutôt être envisagées comme des hydrates d'un composé moins oxygéné, que la silice ; ils possèdent en effet la propriété de s'oxyder lentement au contact de l'eau, en dégageant de l'hydrogène, propriété qui confirmerait cette hypothèse.

Nous ne nous étendrons point ici, sur les hydrates siliciques hypothétiques, auxquels on peut rattacher un grand nombre de silicates naturels ou artificiels, qui présentent un grand intérêt théorique, et qu'il est d'ailleurs facile de concevoir comme produit par la déshydratation partielle de l'hydrate hypothétique normal Si O^2 $2H^2O$ ou Si $(OH)^4$ satisfaisant à la tétratomicité du silicium. Voulant rester dans le domaine expérimental nous ne dé-

crirons ici que les corps dont l'existence paraît avoir été confirmée dans le laboratoire. Nous les diviserons ainsi :

1° Hydrates siliciques proprement dits.

2° Composés ternaires moins oxygénés que les hydrates siliciques.

1° HYDRATES SILICIQUES PROPREMENT DITS.

Hydrate silicique soluble. — L'hydrate silicique normal. $Si(OH)^4$ est inconnu, on admet sa présence dans la solution de silice que l'on obtient par la dialyse.

Graham (1) a indiqué un procédé permettant de préparer une solution limpide d'hydrate silicique pur, qui consiste à soumettre à la dialyse, le liquide que l'on obtient en versant du silicate de sodium, dans un excès d'acide chlorhydrique étendu. Cette solution qui renferme de la silice hydratée, du chlorure de sodium et de l'acide chlorhydrique, est placée dans un dialyseur. Après 4 jours de dialyse, elle n'est plus troublée par le nitrate d'argent, et ne renferme que de la silice hydratée soluble. Cette solution peut être concentrée notablement sans altération.

Elle n'est nullement visqueuse, alors même qu'elle renferme 14 o/o de silice. Cependant elle se transforme peu à peu en une gelée dure, transparente, incolore ou légèrement opaline, insoluble dans l'eau.

Les acides, sont en général sans action, sur cette solution de silice, cependant l'acide carbonique en produit rapidement la coagulation. Les solutions de carbonates alcalins ou alcalino-terreux, à

1. Graham. *Ann. de Chimie et de Physique.* (3). tome 65, p. 170 et même recueil (4). t. 3.

$\frac{1}{10.000}$, amènent également la coagulation en quelques minutes ; les alcalis en solution étendue où l'ammoniaque sont au contraire sans action immédiate.

La solution colloïdale d'acide silicique est précipitée par certains colloïdes solubles tels que la gélatine, l'alumine, le peroxyde de fer et fournit des combinaisons avec ces substances. Cette solution possède la curieuse propriété de céder le silice à d'autres liquides tels que l'alcool, la glycérine, avec élimination de l'eau.

Enfin les bases donnent en se combinant avec cette silice soluble, des silicates appelés par Graham, collisilicates, et qui possèdent les propriétés des corps colloïdes se différenciant ainsi des silicates obtenus par les procédés habituels.

Nous renvoyons aux mémoires publiés par ce savant, que nous ne pourrions résumer ici qu'incomplètement.

Nous citerons encore parmi les différents procédés qui ont été indiqués pour préparer la silice soluble :

1° La précipitation du chlorure cuivrique par le silicate de potassium, la décomposition du précipité de silicate de cuivre redissous dans l'acide chlorhydrique, par l'hydrogène sulfuré, et enfin l'élimination de l'hydrogène sulfuré par l'ébullition donnent une solution de silice. Cette solution renferme de l'acide chlorhydrique (Doveri) (1).

2° Décomposition de l'éther silicique par l'eau (Grimaux) (2).

Hydrates siliciques insolubles. — Les conditions de formation ont une influence considérable sur la composition et les propriétés des hydrates siliciques insolubles.

---

1. Doveri. *Annales de chimie et de physique* (3), tome 21, p. 52.
2. Grimaux. *Comptes-Rendus de l'acad. des sciences*, tome 98, p. 1434 et 1485.

Le corps le plus hydraté qui ait été obtenu est celui qui résulte de la déshydratation par évaporation à basse température dans le vide, en présence de l'acide sulfurique, de la solution d'acide silicique de dialyse. C'est une masse transparente, vitreuse, brillante, renfermant d'après Graham (1) 21.99 o/o d'eau Si O^2. H^2O exigerait 23 o/o.

Un composé analogue a été également obtenu par Ebelmen (2). D'après Rammelsberg la silice précipitée des silicates alcalins par les acides renferme une proportion d'eau variant de 13 à 36 pour 100, cependant les proportions les plus fréquemment observées sont voisines de 23 et 16 o/o. Dans le premier cas, on aurait l'hydrate Si O^2 H^2O, dans le second 3 Si O^2. $2H^2O$.

Ce deuxième composé a également été obtenu par Doveri (3) dans la décomposition du fluorure de silicium par l'eau et par Fremy (4), dans cette même réaction et aussi dans la précipitation des silicates alcalins par l'acide carbonique.

Les termes moins hydratés sont encore moins déterminés, cependant il existe dans la nature des hydrates renfermant des proportions d'eau très diverses et retenant cette eau d'une façon variable lorsqu'on les dessèche soit dans le vide, soit dans l'air.

A part une expérience de Doveri (évaporation dans le vide de la solution chlorhydrique de silice), dans laquelle, ce chimiste a obtenu des cristaux en aiguilles, très minces, réunies en houppes ou en étoiles, correspondant à l'hydrate à 10 o/o d'eau, on ne

---

1. Graham, *loc. cit.*
2. Ebelmen. *Comptes-Rendus de l'Acad. des sciences*, t. 21 et 25.
3. Doveri. *Annales de chimie et de physique* (3), tome 21, p. 46.
4. Fremy. *Ann. de chimie et de physique* (3), tome 38, p. 436.

connaît aucun procédé permettant d'obtenir un hydrate silicique cristallisé, défini.

Propriétés. — La silice hydratée insoluble, a une densité généralement voisine de 1,9 après dessication à l'air. Elle est douée parfois d'une certaine dureté, et peut rayer le verre. Sous l'influence d'une dessication plus ou moins rapide, son aspect diffère. Elle est insoluble dans l'eau et dans les acides, sauf dans l'acide fluorhydrique.

Les lessives alcalines et les solutions de carbonates alcalins la dissolvent, les dernières seulement à chaud.

M. Berthelot a mesuré la chaleur de formation de la silice dissoute.

$$\text{Si (am)} + O^2 = \text{Si } O^2 \text{ dissoute} + 207.\text{ cal } 4.$$

M. Berthelot s'est servi de la décomposition du chlorure de silicium $Si\,Cl^4$ par l'eau.

Nous ne croyons pas que le titre de ce travail comporte l'étude des silicates et de leur constitution, étude qu'il est impossible de séparer de celles des nombreux silicates naturels.

2° COMPOSÉS TERNAIRES MOINS OXYGÉNÉS QUE LES HYDRATES SILICIQUES

Ce groupe de composés peut être caractérisé, par ce fait, que l'eau exerce sur eux une action décomposante lente, donnant lieu à un dégagement d'hydrogène.

Buff et Wœhler, ont les premiers observé la formation de quelques-uns de ces corps, dans la décomposition par l'eau du silicichloroforme et aussi dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de calcium.

Genther (1) a observé des substances semblables dans l'action des acides sur quelques siliciures métalliques. MM. Friedel et Ladenburg (2) reprenant l'étude de l'action de l'eau sur le silicichloroforme et sur quelques halogénés du silicium ont pu préparer deux composés ternaires définis, auxquels ils ont donné les noms d'anhydride siliciformique et d'hydrates silicioxaliques.

ANHYDRIDE SILICIFORMIQUE.

$Si^2O^3H^2$

L'action de l'eau à basse température sur le silicichloroforme avait fourni à Buff et Wœhler un composé ternaire auquel ils avaient assigné la formule $Si^2O^3 + 2\ HO$ (Si=21).

En reprenant cette étude MM. Friedel et Ladenburg, ont obtenu ce composé de la façon suivante :

« Du silicichloroforme bouillant entre 34° et 37°, a été distillé lentement dans de l'eau refroidie à 0°. Le tube abducteur était terminé par un entonnoir afin d'éviter qu'il ne fût obstrué par la formation du composé solide. Dès que les premières bulles ont traversé l'eau, il s'est formé un corps blanc insoluble qui a été rapidement séparé à l'aide d'un filtre, lavé à l'eau glacée, exprimé entre des doubles de papier Joseph, puis séché dans le vide sur l'acide sulfurique. Après ces opérations il a pu être séché à 150° sans décomposition ».

---

1. Genther. *Jour. fur prakt. Chemie*, t. 95 p. 424.

2. Friedel et Ladenburg. *Annales de chimie et de Physique*. (4) t. 23 p. 430.

La réaction qui donne naissance à ce composé peut être exprimée ainsi :

$$2\,Si\,H\,Cl^3 + 3\,H^2\,O = Si^2\,O^3\,H^2 + 6\,H\,Cl.$$

Ce composé constitue une poudre blanche qui se conserve bien à l'état sec ; mais qui se décompose au contact de l'eau suivant l'équation :

$$Si^2\,O^3\,H^2 + H^2\,O = 2\,Si\,O^2 + H^4$$

Cette décomposition est facilitée par l'action des bases alcalines ou des carbonates alcalins.

Parmi les acides, l'acide fluorhydrique est le seul qui dissolve ce composé, il se dégage de l'hydrogène.

Chauffé à l'air ce corps s'oxyde avec incandescence en lançant de brillantes étincelles.

Il paraît être un peu soluble dans l'eau à laquelle il communique des propriétés reductrices.

HYDRATE SILICIOXALIQUE

$Si^2\,O^4\,H^2$

Ce composé découvert par MM. Friedel et Ladenburg, prend naissance dans l'action de l'eau sur les dérivés halogénés du silicium.

Si l'on traite par exemple, le sesquibromure de silicium $Si^2\,Br^6$ par l'eau glacée, on obtient une matière blanche qui lavée avec de l'eau maintenue à 0° et ensuite desséchée à 100° correspond à la formule ci-dessus.

Ce corps se décompose lentement au contact des bases en dégageant de l'hydrogène et il possède des propriétés réductrices.

SILICON.

Ce composé qui d'après Wœhler(1) se rapprocherait de l'une ou l'autre des formules $Si^4O^3H^4$ ou $Si^6O^4H^6$ se produit notamment dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de calcium.

« Pour le préparer, on opère de la manière suivante. Du siliciure de calcium concassé ou délité par l'action de l'eau est traité par l'acide chlorhydrique dans un vase plongeant dans l'eau froide. Il se dégage aussitôt de l'hydrogène, et le siliciure de calcium est converti peu à peu en silicon. On abandonne la masse pendant plusieures heures, dans un endroit obscur, en agitant jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé. On l'étend ensuite de six à huit fois son volume d'eau ; puis on filtre à l'abri de la lumière, on comprime le filtre et on dessèche le silicon, sous la machine pneumatique dont on recouvre la cloche avec une étoffe noire ».

Le silicon est de couleur jaune orange foncé et est formé par de petites lamelles jaunes transparentes qui semblent constituer des pseudomorphoses du siliciure de calcium. On ne lui connaît pas de dissolvant.

Chauffé à l'air, il fonce en couleur, puis brûle en lançant des étincelles. Il ne s'altère point dans l'obscurité, même lorsqu'il est humide, mais à la lumière il blanchit en dégageant de l'hydrogène Sous l'influence des alcalis, il se décompose en dégageant de l'hydrogène et en donnant des silicates.

Les acides azotique et sulfurique ne l'attaquent pas, mais l'acide fluorhydrique le dissout.

Le silicon jouit de propriétés réductrices énergiques.

---

1. Wœhler. *Annales de chimie et de physique* (3), t. 69, p. 224.

LEUCON.

Wœhler (1) désigne sous ce nom, la substance blanche dans laquelle se convertit le silicon sous l'influence de la lumière et de l'eau.

Le leucon conserve la forme des lamelles de silicon, et est parfaitement incolore. Ses propriétés chimiques sont d'ailleurs très voisines.

En soumettant le siliciure de calcium à l'action des autres acides minéraux, tels que l'acide sulfureux, l'acide sélénieux, Wœhler a obtenu des composés identiques renfermant du soufre ou du sélénium.

L'étude de ces différents corps qui touche à l'un des points les plus obscurs de l'histoire du silicium, la connaissance de combinaisons moins oxygénées que la silice, est encore fort incomplète et présente d'ailleurs d'assez grandes difficultés, en raison de l'instabilité des composés que l'on obtient. Il semble exister une grande analogie entre le silicon et le leucon et les produits décrits par MM. Friedel et Ladenburg.

COMPOSÉS SULFURÉS DU SILICIUM.

Le silicium, en se combinant directement au soufre à haute température, donne un sulfure de formule $Si\ S^2$ comparable à celle de la silice. M. Colson (2) a admis la formation d'un sous-

1. Wœhler, *loc. cit.*

2. Colson, *Bull. soc. ch.* (2), t. 38, p. 56.

sulfure Si S dans l'action du sulfure de carbone sur le silicium. D'après M. Sabatier (1) ce sous-sulfure serait susceptible d'exister, mais dans le cas signalé par M. Colson, il n'a obtenu qu'un mélange de silicium et de sulfure Si S^2. Ce dernier corps est le seul sulfure que nous ayons à décrire. Signalons cependant un composé ternaire hydrogéné, comparable au silicon dont Wœhler (2) a indiqué la formation dans l'action d'une solution aqueuse d'anhydride sulfureux et de gaz chlohrydrique sur le siliciure de calcium.

SULFURE DE SILICIUM.

Si S^2.

Le sulfure de silicium a été obtenu pour la première fois par Berzelius (3) dans l'action du soufre sur le silicium. Il a été ensuite préparé et étudié par Fremy (4), Is. Pierre (5), puis par Sabatier (6).

Préparation. — 1° On fait un mélange intime de noir de fumée et de silice précipitée, on ajoute un peu d'huile de manière à obtenir une pâte, permettant de façonner des boulettes que l'on calcine ensuite au rouge. Ces boulettes sont introduites, dans un tube de porcelaine, que l'on dispose dans un four à reverbère. On chauffe à la plus haute température possible et l'on fait lentement arriver des vapeurs de sulfure de carbone.

Il se produit du sulfure de silicium Si S^2 qui se condense dans

---

1. Sabatier. *Bull. soc. Ch.* (2). tome 38, p. 153.
2. Wœhler. *Liebigs annal.* t, 127, p. 257.
3. Berzelius. *Pogg. Annal.* tome 1, p. 169.
4. Frémy. *Ann. de chim. et de phys.*, (3), t. 38.
5. Is. Pierre. *Ann. de chimie et de phys.* (3), tome 24, p. 300.
6. Sabatier. *Comptes-rendus de l'Acad. des Sciences*, tome 90, p. 819.

la partie froide du tube en belles aiguilles soyeuses blanches. Il est nécessaire, pour avoir un produit pur, d'employer du sulfure de carbone bien sec (Frémy).

2° On fait réagir l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de silicium. (Is-Pierre).

3° Action de l'hydrogène sulfuré sur le silicium (Sabatier).

Propriétés. — Le sulfure de silicium se présente en cristaux incolores, ne changeant pas d'aspect, sous l'action de la chaleur et se sublimant à haute température.

L'hydrogène ne réduit point le sulfure de silicium.

Il est décomposable par l'eau avec production de silice et d'hydrogène sulfuré. M. Sabatier a fait l'étude thermochimique de cette réaction :

$$\underset{\text{sol.}}{\underline{Si\,S^2}}\ (92\text{ gr.}) + \underset{\text{liq.}}{\underline{2H^2O}} = Si\,O^2 + \underset{\text{gaz.}}{\underline{2H^2S}} + 38\text{ cal }8$$

CHLOROSULFURE DE SILICIUM

$Si^2\,Cl^2\,S^2$

Ce composé a été découvert par M. Besson (1).

Préparation. — « On dirige à travers un tube de porcelaine, chauffé au rouge vif et renfermant une colonne de silicium cristallisé, un courant de chlore entraînant des vapeurs de chlorure de soufre ; le tube doit être de gros diamètre, et malgré cette précaution, il ne tarde pas à se boucher, par production de sulfure de silicium.

Dès que cela se produit, on interrompt le passage du chlorure de soufre, et le chlore continuant à passer, ne tarde pas à déboucher le tube et l'expérience peut suivre son cours ; on peut juger

1. Besson. *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, tome 113, p. 1040,

par ce qui précède que l'expérience est très pénible et exige de grandes quantités de silicium, tout en donnant un faible rendement. On recueille ainsi un liquide tenant du soufre en suspension, on le soumet à la distillation qui en sépare d'abord du chlorure de silicium. La température d'ébullition s'élève et, à 180° distille un liquide qui ne tarde pas à se solidifier et dont la composition est représentée par Si^2 Cl^2 S^3 ».

Ce corps est difficile à obtenir pur, il est presque toujours souillé d'oxychlorure. On peut cependant le purifier par dissolution et cristallisation dans le tétrachlorure de carbone, et sublimation des cristaux obtenus, à 100° dans un courant d'air sec.

C'est un corps solide, blanc, cristallisé en longues aiguilles, Point fusion $= 74°$.

Il se produit encore par l'action ménagée du chlore au rouge vif sur le sulfure de silicium.

OXYSULFURE DE SILICIUM.

Si O S.

Cet oxysulfure a été préparé, par M. Colson (1) en chauffant au rouge blanc du silicium placé dans un tube de porcelaine, traversé par un courant de sulfure de carbone. Le corps est mélangé de sulfure et de sulfocarbure de silicium. C'est une masse jaunâtre renfermant du silicium libre.

COMBINAISONS SÉLÉNIÉES DU SILICIUM.

Le séléniure correspondant au sulfure Si S^2 a été préparé par

---

1. Colson, *Comptes-Rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 94, p. 1316.

M. Sabatier (1). Une combinaison hydrogénée comparable au silicon été signalée par Wœhler (2).

SÉLÉNIURE DE SILICIUM.

$Si\ S^2$.

M. Sabatier a préparé le séléniure de silicium en chauffant au rouge du silicium cristallisé dans un courant d'hydrogène sélénié, bien desséché. La transformation a lieu sans incandescence à une température peu supérieure au point d'ébullition du sélénium.

Le séléniure se présente sous la forme d'une matière fondue, dure, irisée, d'aspect presque métallique, ne paraissant pas volatile à la température de l'expérience, son odeur est très irritante.

L'eau décompose ce composé en donnant de l'hydrogène sélénié. La potasse le dissout lentement. L'eau régale l'attaque régulièrement en donnant de la silice gélatineuse. Dans un courant d'air ou d'oxygène au rouge sombre, le séléniure s'oxyde superficiellement.

COMBINAISONS TELLURÉES DU SÉLÉNIUM.

Wœhler (3) a signalé l'existence d'une combinaison hydrogénée tellurée du silicium, comparable au silicon.

---

1. Sabatier. *Comptes-Rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 113, p. 132.
2. Wœhler. *Liebigs. annal.*, t. 127, p. 257.
3. Wœhler, *loc. cit.*

III. — COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LES MÉTALLOIDES DE LA TROISIÈME FAMILLE

COMBINAISONS AZOTÉES DU SILICIUM

Il semble exister plusieurs combinaisons du silicium et de l'azote. Le silicium s'unit directement à l'azote à haute température et le composé qui prend naissance a pour formule Si^2Az^3. (Schutzenberger et Colson) (1). Schutzenberger a en outre indiqué comme probable l'existence d'un autre azoture signalé par Wœhler (2) et par Deville (3) de formule Si^3Az^4 qui se produit en même temps qu'un carbazoture dans l'action de l'azote sur le silicium placé dans un creuset de charbon. Il existerait en outre des composés ternaires renfermant de l'hydrogène, du silicium et de l'azote et résultant de l'action de la chaleur sur la combinaison du tétrachlorure de silicium avec le gaz ammoniac.

L'étude de ces composés azotés de silicium est fort incomplète.

COMBINAISONS PHOSPHORÉES DU SILICIUM

L'existence d'un composé binaire du phosphore et du silicium est encore fort incertaine. D'après Berzélius, le phosphore ne

1. Schutzenberger et Colson. *Comptes-rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 94.

2. Schutzenberger. *Comptes-rendus de l'Acad. des Sciences* t. 99 et 114.

3, Wohler. *Pogg. Annal.*, t. 102,

réagit point avec le silicium. M. Vigouroux n'a également remarqué aucune action du phosphore sur le silicium amorphe. On ne connaît que le composé ternaire. SiO^7P^2 ou $SiO^2P^2O^5$ qui a été découvert par MM. Hautefeuille et Margottet (1) et qu'ils ont désigné sous le nom de phosphate de silice.

Ce phosphate de silice s'obtient en chauffant vers 700° à 800°, de la silice provenant, de la décomposition du fluorure de silicium par l'eau, avec de l'acide métaphosphorique. On reprend la masse fondue par l'eau bouillante.

La formation de ce composé permet de mettre en évidence les différents degrés de polymérisation des variétés de silice amorphe. La silice provenant de la décomposition des silicates par les acides par exemple, n'est attaquée par l'acide métaphosphorique qu'à une température beaucoup plus élevée.

Le phosphate de silice est un solide cristallisé en octaèdres incolores, transparents sans action sensible sur la lumière polarisée.

COMBINAISONS ARSÉNIÉES DU SILICIUM.

ARSÉNIURE DE SILICIUM.

Si^6As.

Ce composé a été préparé par M. Winkler (2).

Du zinc grenaillé mêlé de silicium, est fondu en présence d'un excès d'arsenic, sous une couche de cryolithe et de chlorure de

1. Hautefeuille et Margottet *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, 1890.

2. Winkler. *Journ. fur. prakt. Chem*, t. 90, p. 193,

sodium il reste un culot d'arsenio-siliciure de zinc, qui traité par 'acide chlorhydrique dégage de l'hydrogène arsenié et laisse un résidu constitué par de l'hydrure d'arsenic solide As H^2 et une poudre cristalline grise. Cette poudre calcinée dans un courant d'hydrogène puis lavée à l'acide azotique et à la potasse, possède un faible éclat noirâtre et est formée de petites aiguilles microscopiques.

Ce composé, outre des traces de fer et de zinc renferme 64.1 o/o de silicium et 35, 3 o/o d'arsenic ce qui correspond à la formule Si^6 As. Les propriétés de ce corps n'ont pas été étudiées. Winkler indique également l'existence de quelques arsénio siliciures métalliques.

SILICIUM ET ANTIMOINE.

Il résulte des expériences de M. Vigouroux (1) que ces deux corps simples sont sans action l'un sur l'autre même à la température d'ébullition de l'antimoine.

SILICIUM ET BISMUTH.

Le bismuth ne se combine pas directement au silicium, même lorsque ce dernier est à l'état naissant (Vigouroux).

---

1. Vigouroux. *Annales de chimie et physique*, (7), t. 12, p. 153.

IV. — Combinaisons du silicium et du carbone.

Le carbone et le silicium, donnent un composé parfaitement défini, très bien cristallisé, qui est d'ailleurs entré dans le domaine industriel, sous le nom de carborandum, et qui répond à la formule Si C.

Il semble exister d'autres combinaisons plus riches en carbone se rapprochant probablement du siliciure de carbone Si C^2 matière verte, amorphe découverte par M. Colson (1).

Il existe en outre des composés ternaires renfermant, outre le silicium et le carbone, de l'oxygène, du soufre ou de l'azote (Colson).

SILICIURE DE CARBONE.

Si C.

Ce composé a été obtenu, pour la première fois, par Schützenberger (2) en 1892, en chauffant dans un petit creuset en charbon de cornue, un mélange de silicium cristallisé pulvérisé, et de silice, la silice n'a pour but que de diviser le silicium afin de livrer passage aux gaz du foyer. Ce creuset est placé dans un creuset en terre réfractaire un peu plus grand, l'intervalle compris entre les deux étant complètement rempli de noir de fumée. Enfin ce second creuset lui-même est protégé par un troisième, les espaces vides étant remplis de noir de fumée bien tassé. On chauffe au rouge vif pendant plusieurs heures, on obtient un produit com-

---

1. A. Colson. *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences*, t. 94, p. 1316 et 15 26.

2. Schützenberger. *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences*, t. 114.

plexe,qu'on attaque par l'acide fluorhydrique,qui laisse un résidu vert clair,qui traité par le chlore au rouge sombre, laisse un nouveau résidu, beaucoup moins attaquable par le chlore et répondant sensiblement à la formule Si C. Presqu'en même temps Achesson obtenait ce même composé cristallisé par réduction de la silice, au moyen du charbon à la température du four électrique. M. Moissan dans le cours de ses recherches sur la cristallisation du carbone avait eu l'occasion de rencontrer dans des culots de silicium fondu dans un four à vent, au milieu d'une brasque en charbon, de petits cristaux de siliciure de carbone; mais il ne publia ce résultat que plus tard. En 1893, il indiqua plusieurs procédés de préparation de ce composé à l'état de pureté et en fit une étude très approfondie (1).

Préparation. — M. Moissan a donné les procédés suivants, permettant d'obtenir du siliciure de carbone pur.

« 1° *Combinaison directe du silicium avec le carbone.* — En esseyant de faire dissoudre du carbone dans le silicium maintenu en fusion, au moyen d'un four à vent, nous avons obtenu ce composé sous forme de beaux cristaux dont la longueur atteignait plusieurs millimètres ; ces cristaux étaient mis en liberté, en dissolvant le culot de silicium dans un mélange bouillant d'acide azotique monohydraté et d'acide fluorhydrique. Cette première préparation nous démontre que le siliciure de carbone se forme avec facilité, au milieu d'un dissolvant, à une température comprise entre 1200° et 1400°.

2° *Préparation au four électrique.* — On prépare le même com-

1. H. Moissan. *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences*, t. 117, p. 426.

posé, beaucoup plus simplement, en chauffant, dans mon four électrique, un mélange de silicium et de carbone dans les proportions de 12 de carbone et de 28 de silicium. On obtient, dans ces conditions, un amas de cristaux qui se purifient très bien en les maintenant d'abord dans un mélange à l'ébullition d'acide fluorhydrique et d'acide azotique monohydraté, puis en les traitant par le mélange oxydant de M. Berthelot, acide nitrique et chlorate de potassium. Les cristaux sont le plus souvent colorés en jaune, mais peuvent être tout à fait transparents et quelquefois présenter la couleur bleue du saphir. Les cristaux transparents se préparent en opérant, rapidement, dans un creuset de charbon fermé, et en employant du silicium aussi exempt de fer que possible.

3° *Cristallisation dans le fer fondu.* — On chauffe dans le four électrique du siliciure de fer en présence d'un excès de silicium. Le culot qui reste après l'expérience, est attaqué par l'eau régale pour enlever tout le fer. Le résidu cristallin est maintenu plusieurs heures dans un mélange d'acide azotique monohydraté et d'acide fluorhydrique, enfin traité huit à dix fois par le mélange oxydant, acide azotique et chlorate de potassium.

On prépare de même un culot métallique, contenant des cristaux de siliciure de carbone, en chauffant dans le four électrique un mélange de fer, de silicium et de carbone, ou, plus simplement, un mélange de fer, de silice et de charbon.

4° *Réduction de la silice par le charbon.* — On peut obtenir le même composé en réduisant la silice par le charbon dans le creuset du four électrique. Les cristaux de siliciure de carbone ainsi préparés, sont moins colorés que ceux qui ont été obtenus par solubilité dans le fer, à la condition d'employer de la silice et du charbon bien purs.

5° *Action de la vapeur de carbone sur la vapeur de silicium.* — Un procédé, plus original, de préparation de siliciure de carbone cristallisé, consiste à faire réagir la vapeur de carbone sur la vapeur de silicium. L'expérience se fait dans un petit creuset en charbon, de forme allongée et renfermant un culot de silicium. Le bas du creuset est porté à la plus haute température du four électrique. Après l'expérience, on trouve dans l'appareil des aiguilles prismatiques très peu colorées, très dures et cassantes de siliciure de carbone.

Propriétés. — Le siliciure de carbone se présente sous forme de cristaux transparents, d'apparence hexagonale, à contour très net, présentant parfois des stries parallèles et des impressions triangulaires, ces cristaux agissent vivement sur la lumière polarisée :

Densité = 3,12 (Moissan) (1) 3, 22 (Mülhauser) (2).

Dureté = 9,5, il entame en effet profondément le rubis.

Propriétés chimiques. — C'est un corps excessivement stable, il est inaltéré dans l'oxygène à 1000° et dans l'air à la température du chalumeau de Schlœsing. La vapeur de soufre ne l'attaque pas à 1000°, il perd très peu de son poids dans le chlore à 600°, à 1200°, l'attaque est complète et il laisse un résidu de carbone, les acides ne l'attaquent pas, même le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique qui dissout si facilement le silicium.

Le chromate de plomb l'oxyde; mais il est nécessaire pour détruire complètement ce composé; de répéter l'attaque plusieurs fois.

1. Moissan, *loc. cit.*
2. Mühlhauser. *Zeit anorgan chem.* 1893, p. 484 et 638.

Cette réaction a néanmoins permis à M. Moissan de doser le carbone dans ce produit.

Sous l'action de la potasse fondue, il se désagrège et subit un véritable clivage puis se dissout lentement en donnant du carbonate et du silicate de potassium.

Il est également détruit par le mélange d'azotate et de carbonate de potassium.

Siliciure de carbone industriel.

Le produit préparé par Achesson et qui est un siliciure de carbone Si C, renfermant environ 1 o/o d'impuretés, est obtenu en grande quantité en chauffant à l'aide d'un arc électrique puissant jaillissant au sein de la masse formée par un mélange de 100 parties de coke finement pulvérisé, 100 parties de sable et 25 parties de chlorure de sodium. La réduction de la silice par le charbon s'effectue et l'on trouve un véritable noyau de siliciure du carbone en cristaux parfois volumineux et mélangés de graphite.

Ce carborandum est employé comme corps dur, on l'utilise sous forme de meules, de molettes, de poudre ou encore de toile carborandum.

Mulhauser (1) a analysé un échantillon de ce carbure de silicium qui avait été préablement purifié de la façon suivante :

Le produit est d'abord soumis à l'action d'un courant d'oxygène au rouge, dans un tube de verre peu fusible, puis traité énergiquement par de l'acide chlorhydrique et une lessive alcaline. On lave ensuite à l'eau et on sèche. La composition trouvée à l'analyse correspond sensiblement au carbure Si C.

1. Mulhauser *loc. cit.*

	I	II
Silicium	69 19	69 10
Carbone.	29 72	30 24
Oxyde de fer et alumine. .	0 38	0 46
Chaux.	0 19	0 15
Magnésie	0 06	0 09

OXYCARBURES DE SILICIUM.

Si C O³. — Ce composé prend naissance en même temps que Si C² dans l'action de l'éthylène ou d'un mélange de vapeurs de benzine et d'hydrogène sur le silicium au rouge blanc. Poudre blanche difficilement attaquable (Colson) (1).

Si C O². — Ce dernier accompagne le produit précédent.

Si C O. — Se forme dans l'action de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique sur le silicium au rouge. Poudre grise inattaquable par les acides et les alcalis (Schutzenberger) (2).

SILICIUM ET TITANE.

SILICIURE DE TITANE

Si Ti²

En faisant passer à très haute température les vapeurs de tétrachlorure de titane sur du silicium placé dans un tube de porcelaine de Saxe protégé par une brasque de ruthile et par un

1. Colson. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, t. 94, p. 1316 et 1526.

2. Schutzenberger. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, t. 92, p. 1508.

tube de graphite, M. Lucien Lévy a obtenu un siliciure de titane en cristaux arborescents répondant sensiblement à la formule Si Ti [3]

SILICIUM ET ETAIN

L'action du silicium sur l'étain a d'abord été étudiée par M. Winkler (1) qui a constaté que ce métalloïde fait perdre à l'étain sa ductilité et sa couleur blanche. De plus l'étain silicié cède à l'acide chlorhydrique tout son étain et laisse du silicium cristallisé, pur; néanmoins une partie de celui-ci se transforme en silice.

M. Vigouroux (2) a repris cette action et a effectué un certain nombre d'expériences qui lui ont permis de constater que l'étain ne se combinait pas au silicium même à sa température d'ébullition, au four électrique, mais dissolvait une proportion suffisante de ce corps simple, pour devenir cassant et changer complètement d'aspect.

1. Levy. *Comptes Rendus de l'Académie des sciences.* t. 121 p. 1148.

2. Winkler. *loc. cit.*

3. Vigouroux. *loc. cit.*

CHAPITRE IV

Siliciures métalliques.

L'étude des combinaisons, que forment le silicium avec les métaux est encore fort incomplète et nous regrettons de ne pouvoir faire ressortir ici, faute de documents, les différences et les analogies qui existent entre les siliciures métalliques et les carbures métalliques dont les belles recherches de M. Moissan nous ont révélé le haut intérêt tant au point de vue chimique qu'au point de vue métallurgique.

Une classification quelconque des siliciures métalliques nous semble encore à peu près impossible. Tout au plus pourrons-nous grouper au début de cette étude quelques procédés de préparation d'un caractère un peu général. Ces principaux procédés sont :

1° Union directe du silicium et du métal ;

2° Réduction d'un oxyde métallique par le silicium ;

3° Réduction par le charbon d'une siliciure métallique ou d'un mélange d'oxyde métallique et de charbon. Ces méthodes sont surtout devenues fécondes, depuis l'apparition du four électrique de M. Moissan ;

4° Nous avons pu préparer quelques siliciures notamment ceux de fer, de nickel, de cobalt et de chrôme en faisant réagir sur le siliciure de cuivre en excès, un métal capable de s'unir au silicium pour donner un siliciure plus stable, cristallisant dans l'excès de siliciure de cuivre employé.

Nous décrirons ce procédé plus longuement à propos du siliciure de fer ;

5° Réduction d'un composé du silicium tel que la silice ou le fluorure double de silicium et de sodium par un métal alcalin en présence du métal dont on veut préparer le siliciure.

6° Action d'un composé halogéné du silicium sur un métal.

A l'aide de ces différents procédés on a pu produire un certain nombre de siliciures définis très bien cristallisés.

Ces combinaisons métalliques présentent un certain intérêt au point de vue sidérurgique ; un grand nombre de ses composés siliciés se rencontrent en effet dans les produits métallurgiques, où ils sont formés souvent dans des conditions mal déterminées, et où ils se trouvent sous des états encore bien incomplètement connus. Cela suffit pour nous faire comprendre l'intérêt qu'il y aurait à préciser les conditions de formation et de stabilité de ces composés.

Nous verrons en effet dans la suite de cet exposé qu'un même métal donne presque toujours plusieurs siliciures très différents dans leurs propriétés physiques et chimiques.

Le chrome par exemple donne à la température du four électrique, un siliciure $SiCr^2$, inattaquable par la plupart des réactifs et susceptible de rayer le rubis. Au contraire, à la température du four à vent ce métal fournit un siliciure $SiCr^3$ beaucoup plus altérable et ne rayant pas même le quartz. Bien plus la température de formation pourra avoir une influence considérable sur les propriétés d'un même composé. Ainsi, M. Moissan a obtenu un siliciure de fer de formule $SiFe^2$ peu attaquable par les réactifs, le même composé retrouvé par MM. Carnot et Goutal (1) dans les produits préparés aux hauts-fourneaux se dissout facilement dans

1. Carnot et Goutal. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, tome 126, p. 1240.

les acides. Nous aurons l'occasion de revenir plus loin sur ces singulières propriétés.

SILICIUM ET MÉTAUX ALCALINS.

Berzélius (1) a signalé la formation d'un siliciure de potassium lorsque l'on fait réagir ce métal, en excès sur le fluosilicate de potassium.

Ce siliciure se décomposerait au contact de l'eau froide en donnant de la potasse, de l'hydrogène et du silicium amorphe.

Ce composé se formerait encore dans la réduction de la silice par le potassium.

Henri Sainte-Claire-Deville (2) n'a pu obtenir de combinaison du silicium avec le sodium et a mis en doute l'existence du siliciure de Berzélius. Winckler (3) a constaté de son côté que le silicium cristallisé n'est point altéré par les vapeurs de potassium ; enfin M. Vigouroux (4) a étudié l'action du silicium amorphe très pur sur le potassium et le sodium. Le mélange de silicium amorphe, et de métal alcalin coupé en petits fragments, a été chauffé progressivement dans des tubes à essai jusqu'à commencement de distillation du métal. On n'observe aucune réaction vive. Le produit retiré du tube après refroidissement décompose l'eau en dégageant de l'hydrogène pur et abandonnant une poudre de couleur marron identique au silicium amorphe.

---

1. Berzélius. *Traité de chimie* de Berzélius, 2e édition française.
2. Henri Sainte-Claire-Deville. *Ann. chim. et phys.* 3e série, tome 49, p. 62.
3. Winckler. *Journ. für Prakt. chem.* tome 91, p. 197.
4. Vigouroux. *Annales de chimie et phys.*, (7), tome 12, page 153

employé, il semble donc bien que le silicium ne se combine pas au potassium et au sodium dans ces conditions.

La solubilité du silicium dans un métal alcalin n'a pas été déterminée, mais l'expérience de M. Vigouroux semble indiquer que cette solubilité est très faible, sinon nulle puisque le silicium amorphe qui a été maintenu en présence de potassium et de sodium n'a pas changé d'aspect.

SILICIUM ET MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.

Parmi les métaux alcalino-terreux, le calcium est le seul dont l'action sur le silicium ait été étudiée.

SILICIURE DE CALCIUM

Wœhler (1) a préparé le premier le siliciure de calcium, il obtient ce composé en fondant ensemble le mélange suivant :

Chlorure de calcium fondu.	200 g.
Sodium	40 g.
Silicium cristallisé	20 g.

« On procède de la manière suivante : Le silicium finement broyé, est mélangé intimement avec le chlorure de calcium pulvérisé, dans un mortier chaud. On introduit le mélange dans une éprouvette sèche et chaude, on y ajoute du sodium qu'on coupe rapidement en petits morceaux ; puis on agite le tout de manière à mélanger les matières et à empêcher autant que possible l'oxydation du sodium.

Pendant tout ce temps, on chauffe au rouge dans un bon four-

---

1. Wœhler, *Annales de chim et de phys.* (3), tome 69. p. 225.

neau à vent, un creuset de Hesse. Au fond de ce creuset, on dépose une certaine quantité de chlorure de sodium préalablement chauffé au rouge, et au-dessus on place l'autre moitié du sodium; puis on verse rapidement, et en une seule fois, le mélange, au-dessus duquel on dispose une couche de chlorure de sodium préalablement fondu et pulvérisé. Après avoir tassé le contenu du creuset, on couvre celui-ci et on renforce le feu.

Le mieux est d'alimenter le foyer avec un mélange de coke et de charbon de bois. Lorsqu'on ne voit plus la flamme jaune du sodium, se faire jour sous le couvercle, on entretient encore le feu pendant une demi-heure, de manière à élever la température jusqu'à la fusion de la fonte. Après le refroidissement on casse le creuset. Lorsque l'opération a bien réussi, on trouve le siliciure de calcium fondu en un seul culot qui est très facile à détacher des scories. On le conserve dans un vase sec et bien bouché. »

Le siliciure de calcium est d'un gris de plomb doué de l'éclat métallique. La texture est à grandes lamelles. Les parties fondues présentent des faces cristallines, faisant présumer une forme hexagonale. Il se désagrège au contact de l'eau et même à l'air humide. Il n'est pas attaqué par l'acide azotique même fumant, l'acide sulfurique étendu, l'acide acétique, l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique au contraire l'attaquent avec énergie.

Dans ces réactions et surtout avec l'acide chlorhydrique il se forme une notable quantité d'un corps jaune orange, c'est le produit que nous avons étudié plus haut sous le nom de silicon. Le siliciure de calcium de Wœhler n'est pas un produit pur, ainsi que le montrent les analyses données par ce savant :

	I	II	III	IV	V
Silicium libre	6.68	17.92	65.24	65.65	8.63
Silicium combiné. . .	52.16	46.58	19.19	14.55	51.98
Calcium.	34.51	28.84	13.41	9.53	34.89
Magnésium.	2.48	0.58	0.17	2.19	0.67
Sodium.	1.01	3.35	0.39	0.73	0.54
Aluminium	0.22	0.31	0.50	3.16	0.59
Fer	1.22	0.51	0.30	2.19	2.11
	98.28	98.14	99.20	98.00	99.41

Cependant il résulte de l'examen de ces chiffres que la majeure partie du produit est constituée par un siliciure de calcium correspondant à la formule Si^2 Ca.

D'après M. Moissan (1) lorsqu'on porte au rouge un mélange de calcium et de silicium cristallisé, il se produit une combinaison avec dégagement de chaleur.

Le silicium formé ne s'attaque pas sensiblement par l'eau, tandis qu'il est détruit par l'acide chlorhydrique, lentement à froid, plus rapidement à chaud.

Dans cette réaction, il se dégage un mélange d'hydrogène et d'hydrogène silicié, avec production très abondante de silicon.

La préparation du siliciure de calcium au four électrique n'a été étudiée jusqu'ici que par M. G. de Chalmot (2) mais ne paraît pas avoir donné des résultats très satisfaisants. En chauffant un mélange de silice, de chaux et de charbon dans les proportions calculées pour obtenir le siliciure de Vœhler Si^2 Ca, ce chimiste a

1. Moissan. *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences*, tome 127, p. 582.

2. G. de Chalmot. *Amér. chem. journ.*, tome 18, p. 319.

obtenu surtout du carbure de calcium renfermant toutefois un peu de siliciure. En augmentant la quantité de silice, et réduisant celle de charbon, il se forme un siliciure de calcium d'apparence métallique. Le courant employé était de 225 ampères sous 25 volts. Ce siliciure n'est pas pur, il renferme encore du carbure, sa composition varie d'ailleurs suivant les échantillons ainsi que le montre les résultats analytiques suivants :

	I	II	III	IV
Si	71.19	62.48	81.65	91.99
Ca	19.75	28.41	15.61	5.60
Fe	3.74	2.74	3.61	0.92

Ces produits donnent les réactions du siliciure de Wœhler, ils renferment du silicium libre et du siliciure de fer. En chauffant du carbure de calcium et du sable, on obtient encore un mélange de siliciure de calcium et de silicium.

SILICIUM ET MAGNÉSIUM.

L'existence d'une combinaison du silicium avec le magnésium a été signalée pour la première fois en 1868 par Martins (1) dans une scorie provenant de la préparation du magnésium. Cette combinaison avait la propriété d'être décomposable par l'acide chlorhydrique, en donnant un gaz spontanément inflammable, ce gaz est comme nous le savons un mélange d'hydrogène et d'hydrogène silicié. Wœhler pût préparer peu de temps après un produit donnant la même réaction, qui est constitué par un siliciure de magnésium impur obtenu de la façon suivante :

1. Martins. Wœhler. *Annales de chim. et de phys.* (3) tome 54, p. 219.

« On prend 40 grammes de chlorure de magnésium fondu, 35 grammes de fluosilicate de soude fortement desséché, et 10 grammes de chlorure de sodium fondu ; on les pulvérise finement dans un mortier chaud, on mélange intimement le tout, on l'introduit ensuite dans un vase de verre chauffé et susceptible d'être fermé, on ajoute rapidement 20 grammes de sodium coupé en fragments aussi petits que possible et qu'on agite avec la poudre pour l'y mélanger ; on a tenu prêt un creuset de Hesse chauffé au rouge, dans lequel on verse le mélange en une seule fois. Après avoir recouvert le creuset, on donne un petit coup de feu : bientôt la réaction s'annonce, par des craquements répétés. Aussitôt que le bruit a cessé et qu'on n'aperçoit plus de flamme de sodium au-dessus du couvercle, on retire le creuset du feu, on le laisse refroidir et on le casse.

Le creuset renferme une masse gris-noirâtre, fondue, remplie de globules et de lamelles doués d'un éclat métallique et gris de fer foncé ».

Dans une préparation de ce siliciure, Wœhler a pu isoler un certain nombre de petits globules métalliques noirs, renfermant une petite quantité de magnésium métallique, qu'il élimina en l'attaquant par une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le résidu insoluble était formé par un agrégat d'octaèdres réguliers, gris de plomb, reconnaissables à l'œil nu. L'analyse de ces cristaux a démontré qu'ils étaient constitués par un siliciure de magnésium de formule Si Mg.

L'intérêt qui s'attache à la production d'un siliciure de magnésium défini, en vue de préparer l'hydrogène silicié aussi pur que possible, a conduit un assez grand nombre de chimistes à s'occuper de cette question.

Genther (1) a préparé un siliciure auquel il attribue la formule $Mg^5 Si^3$ en chauffant un mélange de magnésium et de fluosilicate de sodium.

Phipson (2) d'une part, et Parkinson (3) d'autre part, démontrèrent qu'il se forme un ou plusieurs siliciures de magnésium dans la réduction de la silice par ce métal.

Gattermann conseille pour obtenir le siliciure de magnésium de chauffer un mélange de sable finement pulvérisé et bien sec, avec de la limaille de magnésium dans la proportion correspondant à l'équation suivante :

$$SiO^2 + 4\ Mg. = Si\ Mg^2 + 2\ MgO.$$

La préparation directe en partant du silicium et du magnésium, a été tentée de nouveau par Winckler (4) qui chauffe un mélange intime de silicium finement pulvérisé et de limaille de magnésium, placé dans une nacelle de porcelaine et disposé dans un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène.

La réaction se produit avec incandescence, le siliciure obtenu serait d'après cet auteur en grande partie constitué par le composé $SiMg^2$.

Winckler signale en outre, un siliciure SiMg qui se formerait dans l'action du cyanure de potassium fondu sur le produit précédent, ce dernier composé est une poudre noire, amorphe, assez dense.

---

1. Genther *Berichte,* tome 23, p. 2642.
2. Phipson. *Proc.Roy. Soc.*, t. 13, p. 217.
3. Parkinson. *Chem. Soc. Ind.* (2), t. 5, p. 128.
4. Winckler, *Berichte,* tome 23,

Winckler assigne au siliciure de magnésium les propriétés suivantes :

L'acide chlorhydrique, de densité 1. 19, donne lieu à un dégagement d'hydrogène mélangé d'hydrogène silicié, spontanément inflammable, alors qu'avec l'acide de densité 1,124 les gaz produits ne s'enflamment plus spontanément. Il se produit en outre des produits comparables aux produits signalés par Wœhler dans l'attaque du siliciure de calcium. L'acide acétique et l'acide sulfurique se comportent de même. L'acide sulfurique concentré est réduit avec dégagement d'acide sulfureux et production d'une matière de couleur claire qui serait du silicium amorphe.

L'acide fluorhydrique du commerce donne une attaque incomplète. L'acide nitrique de densité 1,4 réagit violemment. Ce siliciure est détruit par les lessives alcalines à froid et à chaud. Enfin, le chlorhydrate d'ammoniaque en solution concentrée le décompose également.

M. Vigouroux (1) a tenté de préparer le siliciure de magnésium par union directe des deux corps simples à haute température afin de chasser complètement l'excès de l'un de ces composants. A cet effet il a chauffé au four électrique au moyen d'un courant de 300 ampères et de 60 volts un mélange de silicium cristallisé et de magnésium. Il se produit dans ces conditions un culot métallique bleuâtre bien fondu, constitué par du siliciure de magnésium empâté de cristaux de silicium et de siliciure de carbone. Ce siliciure décompose l'eau à froid avec dégagement d'hydrogène. L'acide chlorhydrique donne lieu à une action très vive et dégage du gaz silicié spontanément inflammable.

Il semble donc qu'un siliciure de magnésium peut être préparé

---

1. Vigouroux. *Annal de Chimie et de Physique* (7) t. 12 p. 123.

au four électrique. M. Vigouroux n'a pu l'obtenir exempt d'impuretés.

L'action du silicium amorphe pur a été également étudiée par ce chimiste, mais bien que les résultats obtenus lui aient permis de conclure à l'existence de deux siliciures de magnésium il n'a pu préparer ces composés dans un état de pureté suffisant pour en déterminer la formule.

La connaissance des combinaisons siliciées du magnésium n'est donc pas encore complètement établie.

SILICIUM ET GLUCINIUM

Le silicium réduit la glucine à la température du four électrique ainsi que nous l'avons constaté en donnant un siliciure cristallisé dont nous n'avons pas encore pu poursuivre l'étude. (Lebeau). (1)

SILICIUM ET CERIUM.

Un siliciure de cerium de formule Si^3Ca^2 a été obtenu par Ullik (2) en électrolysant au fluorure double de cerium et de potassium dans un creuset de porcelaine. Le courant était fourni par huit éléments Bunsen.

SILICIUM ET ZINC.

Nous avons vu que ce métal avait été utilisé par H. Ste-Cl. Deville et depuis par de nombreux chimistes pour dissoudre le silicium amorphe et l'obtenir ensuite sous la forme cristallisée octaédrique.

Le métal ne paraît pas contenir de silicium combiné, ainsi

1. Lebeau. *Annales de Chimie et Phys.* Mars 1899.

2. Ullik, *Chem. cent. Blatt.*, 1865, p. 1045.

qu'il résulte de l'action de l'acide chlorhydrique qui ne donne lieu qu'à un dégagement d'hydrogène pur, sans production de silice ou de silicium amorphe.

SILICIUM ET CADMIUM

L'action du silicium sur le cadmium ne paraît pas avoir été étudiée.

SILICIUM ET ALUMINIUM.

Nous avons vu que l'aluminium a été fréquemment employé comme réducteur et comme dissolvant pour la préparation de l'aluminium. H. Sainte-Claire Deville a analysé le produit résultant de l'action du chlorure de silicium en vapeur, sur de l'aluminium placé sur une nacelle et chauffé dans un tube de verre, au rouge. Ce produit correspondait comme teneur en silicium et aluminium à la formule $Si\ Al^2$.

Wœhler admet également l'existence d'un siliciure d'aluminium ; il en est de même de Winkler, qui a trouvé que les culots d'aluminium silicifère correspondaient à la formule $Si^3\ Al^4$. Malgré les recherches de ces différents auteurs l'existence d'un siliciure d'aluminium ne paraît pas très bien établie. M. Vigouroux a en effet constaté que les culots métalliques que l'on obtient dans la préparation du silicium par l'aluminium ou bien encore en fondant l'aluminium en présence de silicium soit au four à reverbère, soit au four électrique, traités par l'acide chlorhydrique ne donnaient pas d'hydrogène silicié, ni de silice en solution lorsque les substances employées étaient pures.

L'action de l'acide chlorhydrique sur ces culots métalliques donne lieu simplement à une solution de chlorure de silicium et à un résidu cristallisé.

SILICIUM ET MANGANÈSE

Le siliciure de manganèse ou plutôt le manganèse silicié a été obtenu d'une façon accidentelle par Brunner (1).

Ce chimiste a donné un procédé de préparation du manganèse qui consiste à réduire un mélange de fluorure de calcium et de chlorure de manganèse par le sodium dans un creuset de Hesse.

On conçoit que dans ces conditions sous l'influence du sodium et des composés fluorés le creuset s'attaque fortement et cède une partie de son silicium qui se combine au métal produit.

Le manganèse que l'on obtient par ce procédé diffère en effet d'aspect et de propriétés du manganèse de Deville.

Wœhler (2) reconnut que ces différences étaient dues à la présence d'une proportion de silicium variant de 1 à 6 o/o. Il chercha à obtenir des composés plus riches en silicium et a donné les procédés suivants :

1° On prend un mélange à peu près à parties égales de fluorure de manganèse, de silicate de soude, de cryolithe et de sodium.

On tasse le tout dans un creuset préalablement desséché et on recouvre d'une couche de chlorure de potassium ou de sodium. On obtient un culot très dur, fragile à texture cristalline lamellaire. Sa teneur en silicium dans l'expérience de Wœhler était de 11,7 o/o.

2° Un mélange de chlorure double de manganèse et de sodium de spath fluor, de silicate de soude et de sodium a donné un regule bien rassemblé, très cassant et présentant quelques petites

1. Brunner *Pogg. Annal.* tome 101, p. 264.

2. Wœhler, *Annal. de chim. et de phys.* (3) tome 53, p. 359.

géodes tapissées de cristaux prismatiques. Le produit renfermait 13 o/o de Si.

3° Enfin par la réduction d'un mélange de chlorure de manganèse fondu, de fluosilicate de potassium par le sodium en présence de spath fluor, Wœhler a obtenu un manganèse silicié à 6,48 o/o, à cassure conchoïdale très brillante.

Antérieurement à ces recherches de Wœhler, Sefstrœm avait signalé la formation d'un manganèse renfermant de 8 à 10 o/o de silicium dans la réduction par le charbon d'un mélange de silice et d'oxyde de manganèse. Ce siliciure serait insoluble dans l'eau régale, et de couleur gris d'acier.

En 1876 MM. Troost et Hautefeuille(1) dans « *une étude calorimétrique sur les carbures, les siliciures et les borures de fer et de manganèse* » ont constaté que les phénomènes thermiques qui accompagnent l'attaque des carbures et des siliciures de manganèse sont comparables.

M. Vigouroux (2), a le premier indiqué la préparation au four électrique d'un siliciure de manganèse défini et cristallisé de formule $Si Mn^2$. Depuis M. de Chalmot (3) a fait connaître un autre composé plus riche en silicium $Si^2 Mn$; mais il n'a pu l'isoler à l'état de pureté.

Siliciure de manganèse $Si^2 Mn$. — Ce siliciure s'obtient par la réduction au four électrique d'un mélange de 40 parties de quartz, de 5 parties d'oxyde de manganèse $Mn^3 O^4$, 15 parties de charbon et 15 parties de chaux.

Le produit que l'on obtient avec ces proportions est un mélan-

1. Troost et Hautefeuille. *Annales de Chimie et de Physique* (5) tome 9, p. 56.

2. Vigouroux, *Ann. de Chimie et de Physique* (7), tome 12, p. 153.

3. De Chalmot, *loc. cit.*

ge de silicium cristallisé, de siliciure de manganèse et de siliciure de calcium ainsi que le montrent les analyses données par ce chimiste.

	I	II
Silicium.	73.77	68.85
Manganèse.	23.86	26.11
Fer	0.92	11.49
Calcium.	Traces	1.82

En traitant par l'acide chlorhydrique, puis par l'acide fluorhydrique, il reste environ 33 o/o du poids total d'une matière pulvérulente renfermant 97 o/o de silicium cristallisé.

Le rapport du silicium combiné au manganèse correspond sensiblement à la formule Si^2 Mn. Ce siliciure est peu attaqué par les acides dilués (De Chalmot).

Siliciure de manganèse Si Mn^2. — M. Vigouroux donne pour ce siliciure les procédés de préparation suivants :

« 1° En chauffant au four électrique dans des creusets de charbon, des mélanges de silicium (10 parties) et de manganèse (90 parties) préparé par le procédé de M. Moissan, on obtient des culots métalliques, grisâtres, cassants qui, à l'œil nu, semblent formés de nombreux cristaux accolés. Certains s'effritent très facilement sous le choc du marteau ; d'autres résistent énergiquement et même se laissent concasser avec difficulté. Ces différences semblent tenir au temps pendant lequel on a fait durer la chauffe. L'eau, à l'ébullition, les attaque avec dégagement de gaz hydrogène, formation d'hydrate métallique qui flotte et dépôt de siliciure de manganèse. Lorsque ce liquide les a suffisamment désagrégés, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique étendu qui dissout l'oxyde et achève d'entraîner le métal libre, en même temps qu'il attaque un peu le siliciure, et qu'il forme une petite

quantité de silice. On lave le résidu, on le traite rapidement par l'acide fluorhydrique étendu, afin de détruire cette dernière impureté, puis on lave à nouveau et l'on sèche. Le corps, ainsi obtenu, est formé de cristaux dans lesquels le silicium et le manganèse répondent à la formule $Si\,Mn^2$. Mais ils ne constituent pas toujours un tout homogène ; examinés au microscope, ils se montrent souvent mélangés d'oxyde de manganèse et entremêlés de cristaux verdâtres de siliciure de carbone.

2° En réduisant de même, au four électrique, des mélanges de silice (1 partie), d'oxyde salin de manganèse (3 parties) et de charbon de sucre (1 partie), on a obtenu des culots gris d'acier, généralement plus friables que les précédents, plus ou moins caverneux et répandant à l'air une odeur de carbures d'hydrogène. Concassés et traités comme précédemment, ils abandonnaient encore du siliciure de manganèse, mais ils étaient assez fortement souillés de graphite et de siliciure de carbone. Comme ce dernier composé est plus difficile à attaquer que le corps à isoler lui-même, il a paru préférable de chercher à éliminer le carbone de cette préparation.

3° Des nacelles en porcelaine ont été chargées de mélanges bien tassés de silicium (7 gr. à 10 gr.) et d'oxyde salin (35 gr. à 40 gr.).

Elles étaient introduites dans des tubes de même matière traversés par de l'hydrogène bien sec et chauffées à la température de ramollissement de la porcelaine dans des fours à réverbère alimentés par du charbon de cornue.

Après refroidissement chaque nacelle contenait une scorie vitrifiée, de couleur violacée, au milieu de laquelle on trouvait une masse métallique pesant de 10 gr. à 12 gr. Tous ces culots étaient sillonnés de nombreuses stries parallèles qui indiquaient la pré-

sence d'un corps cristallisé ; leur surface était métallique, bien brillante et présentait sous certaines incidences des reflets jaune pâle. Fragmentés et traités par l'eau bouillante, ils étaient généralement peu attaqués. L'analyse a montré qu'ils répondaient à la formule $Si\ Mn^2$, ils ont servi à la recherche des principales propriétés de ce composé. » (Vigouroux).

Le siliciure de manganèse $Si\ Mn^2$ est un corps à éclat métallique très dur et parfaitement cristallisé.

Densité à 15° = 6,6.

Il fond à la température du four à réverbère.

Il est attaqué énergiquement par le fluor dès la température ordinaire, le chlore réagit vers 500° avec une vive incandescence. Le brome et l'iode exigent une température plus élevée.

Il s'oxyde au rouge dans l'air ou l'oxygène pur.

Les hydracides gazeux le décomposent avec incandescence au-dessous du rouge. Enfin les acides étendus ou concentrés l'attaquent facilement. La potasse en solution n'a pas d'action.

SILICIUM ET FER.

Le fer forme avec le silicium plusieurs composés bien définis cristallisés.

Henri Sainte-Claire Deville et Caron (1) ont préparé de véritables fontes siliciées mais n'ont isolé aucun composé défini.

Winkler (2) a également obtenu une combinaison directe de fer et du silicium non cristallisée rappelant l'aspect du mâchefer.

---

1. H. Sainte-Claire Deville et Caron. *C.-R. de l'Acad. des Sciences*, t. 45, p. 167.

2. Winkler, locution citée.

Les siliciures de fer définis que nous connaissons sont les suivants :

$Si\ Fe^2$

$Si\ Fe$

$Si^2\ Fe$

Siliciure de fer $Si\ Fe^2$

Un siliciure impur répondant à cette formule a été décrit par Hahn (1) qui l'obtenait en fondant le mélange suivant :

Fer réduit	40 gr.
Chlorhydrate d'ammoniac.	150 gr.
Chlorure de sodium . .	80 gr.
Silicium	5 gr.
Sodium	25 gr.

au dessus de ce mélange il disposait une couche de fluorure de calcium.

Ce siliciure qui renferme du silicium libre était cristallin. Sa densité a $23^\circ = 6{,}611$.

Ce composé a été obtenu à l'état pur et cristallisé par M. Moissan au moyen des procédés suivants :

1° « On dispose dans une nacelle de porcelaine, une brasque de silicium cristallisé. représentant environ le dixième du poids du métal employé. Sur ce silicium, on dispose un cylindre de fer doux, la nacelle est placée dans un tube de porcelaine, que traverse un courant lent d'hydrogène pur et sec.

On chauffe au moyen du charbon de cornue, à une température qui amène une légère déformation du tube, mais qui est inférieure,

1. Hahn. *Annalen der chemie ou pharmacie*, tome 129, p. 57.

ainsi que l'on s'en est assuré dans une expérience préliminaire, à la température de fusion du fer doux.

On obtient, après la chauffe, un lingot blanc d'argent, dur et cassant qui est formé par un siliciure de fer cristallisé empâté dans un excès de métal ».

2° « On place dans le creuset du four électrique 400 grammes de fer doux en petits cylindres et 40 grammes de silicium cristallisé. On chauffe quatre minutes avec un courant de 900 ampères et 50 volts. L'expérience doit être faite rapidement, afin d'éviter la formation de siliciure de carbone ».

3° « On peut encore chauffer au four électrique un mélange d'oxyde de fer et de silicium cristallisé, qui donne de la silice facilement volatile, et un lingot de siliciure de fer contenant un excès de métal ».

« Les culots métalliques, préparés par un quelconque de ces procédés sont attaqués par l'acide nitrique étendue de quatre fois son volume d'eau ; l'attaque, très vive au début, se ralentit peu à peu, au fur et à mesure que le métal disparaît.

Après décantation et lavages, il reste un siliciure cristallisé de formule $Si Fe^2$. ».

Ce siliciure se présente en petits cristaux prismatiques brillants, doués de l'éclat métallique, densité à 22° = 7.

Le point de fusion de ce composé est inférieur à celui du fer, supérieur à celui de la fonte, il est magnétique.

Le siliciure de fer $Si Fe^2$ est vivement attaqué par l'acide fluorhydrique; lorsqu'il est finement pulvérisé, l'acide chlorhydrique, l'attaque lentement, l'eau régale le détruit avec formation de silice ».

Silicium de fer Si Fe.

Un composé de formule Si Fe a été obtenu par Fremy (1) dans l'action du chlorure de silicium sur le fer porté au rouge et par Hahn (2) qui le décrit comme constituant le résidu cristallin, soyeux, résultant de l'action de l'acide fluorhydrique sur le silicium Si Fe^2 impur.

Nous avons été amené à donner un nouveau procédé de préparation de ce siliciure de Si Fe, à la suite d'observation faite dans le cours des recherches que nous avons effectuées sur le traitement de l'émeraude au four électrique.

Nous avons souvent rencontré dans les produits de réduction de l'émeraude par le charbon ou le carbure de calcium, des masses métalliques à cassure cristalline présentant parfois de véritables géodes remplies de cristaux. Nous avons pu détacher mécaniquement quelques-uns de ces cristaux et l'analyse qualitative nous a montré qu'ils renfermaient du silicium, du fer et du cuivre. Quelques dosages effectués sur des échantillons provenant de masses métalliques différentes avaient donné des résultats suffisamment concordants pour que nous supposions avoir obtenu un siliciure double de fer et de cuivre.

Voilà en effet deux de ces analyses établissant pour ces cristaux une grande analogie de composition.

	Echantillon, n° 1	Echantillon n° 2.
Silicium.	25.8	26.3
Fer	30.2	30.5
Cuivre	41.4	40.7
Siliciure de carbone.	2.1	2.3
	99.5	99.8

1. Fremy. *Encycl. chimique.* Article *Fer.*
2. Hahn, *loc. cit.*

Un rapide examen des propriétés nous a démontré que ce prétendu siliciure double, malgré son apparence, était formé par des cristaux de siliciure de fer, très nets, facilement isolables par un traitement à l'acide azotique, cimentés en quelque sorte par du siliciure de cuivre. Cette expérience nous a permis de constater que le siliciure de cuivre était un excellent dissolvant du siliciure de fer et nous avons pensé à utiliser cette propriété à la préparation de ce dernier, soit en dissolvant dans le siliciure de cuivre fondu, du siliciure de fer préalablement préparé, soit en préparant le siliciure de fer en présence d'un excès de siliciure de cuivre. Nous avons reconnu en outre que le cuivre possédant une affinité moindre pour le silicium que le fer, et qu'il suffisait de chauffer ce dernier métal en présence de siliciure de cuivre fondu, pour obtenir du siliciure de fer cristallisant dans l'excès de cuivre silicié. C'est même cette dernière réaction qui nous a donné le meilleur résultat au point de vue de la pureté et de la cristallisation.

Préparation du siliciure de fer. — Le siliciure de cuivre que nous avons employé est le siliciure de cuivre du commerce renfermant de 15 à 20 o/o de silicium, et qu'il est facile de se procurer en grande quantité.

Ce siliciure est grossièrement pulvérisé et mélangé avec 10 o/o de son poids de limaille de fer aussi pure que possible. Nous opérions sur 400 gr. de siliciure de cuivre et 40 gr. de limaille de fer. Le mélange était placé dans un creuset de charbon que nous disposions dans le four électrique à creuset de M. Moissan. Le four était alimenté par un courant de 950 ampères sous 45 volts, et la durée de la chauffe était de 4 à 5 minutes.

On obtient un culot parfaitement fondu à cassure homogène très cristalline et d'un blanc métallique rappelant la cassure ré-

çente du siliciure de cuivre. Ce culot est concassé et les fragments obtenus sont traités dans une capsule de porcelaine par de l'acide azotique étendu de son volume d'eau. L'attaque est rapide au début et il est nécessaire d'élever très progressivement la température.

L'excès de siliciure de cuivre se dissout peu à peu et on voit apparaître les cristaux de siliciure de fer encore empâtés de silice gélatineuse. Lorsque la masse est complètement désagrégée on lave par décantation pour éliminer complètement l'azotate de cuivre. On verse ensuite sur le résidu 200 à 300 centimètres cubes de lessive de soude ordinaire étendue de son volume d'eau et l'on maintient la capsule de 10 à 15 minutes au bain-marie en agitant constamment le contenu.

On lave ensuite avec une grande quantité d'eau et les cristaux de siliciure de fer apparaissent alors très brillants, doués d'un vif éclat métallique. On traite de nouveau par l'acide azotique et par la soude jusqu'à ce que ces réactifs n'enlève plus traces de cuivre et de silice. On lave finalement à l'eau distillée et l'on sèche à l'étuve.

Le siliciure de fer que l'on obtient par ce procédé répond à la formule Si Fe; il diffère donc comme composition du siliciure $Si Fe^2$. préparé par M. Moissan (1), au four électrique par union directe du fer et du silicium. Il est intéressant de rapprocher ce fait de la production du carbure du tungstène C Tu, obtenu par M. Williams (2), en opérant la réduction de l'acide tungstique par le charbon en excès, en présence de carbure de fer servant de dissolvant, alors que le carbure préparé par M. Mois-

---

1. H. Moissan, *Comptes rendus de l'Acad. des scien.*, t. 13, p. 123.
2. R. Williams, *Comptes rendus de l'Acad. des scien.*, t. 126, p. 1722.

san, par union directe du carbone et du tungstène a pour formule $C\ Tu^2$.

La présence d'un composé métallique servant de dissolvant tel que la fonte de fer ou le cuivre silicié dans le cas qui nous concerne semble donc suffisante pour donner naissance à une série de combinaisons de compositions différentes. Il est possible d'expliquer ce fait en considérant que ce dissolvant empêche d'atteindre une température aussi élevée que dans le cas d'une combinaison directe d'un métal avec le silicium ou le carbone, par le fait même de sa volatilisation, et permet d'obtenir par exemple un siliciure plus riche en silicium. Ce siliciure étant susceptible d'être dissous à plus haute température comme d'ailleurs cela a été reconnu par M. Williams, pour le carbure de tungstène C Tu qui se décompose au four électrique, lorsqu'on le chauffe seul dans un creuset de charbon, en donnant le carbure de tungstène CTu^2 et du graphite. Le siliciure de fer Si Fe que nous avons préparé se présente soit en cristaux isolés tétraédiques, soit en cristaux groupés suivant un arrangement rappelant celui du silicium cristallisé.

Leur densité à 15° = 6,17.

Il n'est pas sensiblement magnétique.

Le siliciure de fer n'est pas altéré visiblement dans un courant d'hydrogène ou d'oxygène sec à la température de la grille à analyse.

Le fluor l'attaque à froid avec incandescence et production de fluorure de fer conservant la forme des cristaux.

Le chlore et le brome réagissent également avec incandescence au rouge sombre.

Le soufre ne l'attaque pas au dessous du rouge.

Les acides minéraux en solutions étendues ou concentrées sont

sans action sur ce composé, sauf le mélange d'acide nitrique et fluorhydrique qui le dissout complètement.

Les alcalis fondus, les carbonates ou le mélange de nitrate et de carbonate alcalins l'attaquent facilement.

Siliciure de fer Si^3 Fe.

Ce siliciure a été obtenu par M. de Chalmot en traitant un alliage de fer et de silicium obtenu au four électrique renfermant 39 o/o de ce dernier, par l'acide fluorhydrique. La réaction est violente au début, on étend d'eau, on refroidit et on abandonne 24 heures. On trouve alors un résidu de cristaux très métalliques répondant à la formule Si^3 Fe. Le rendement est d'environ 20 o/o.

SILICIUM ET NICKEL.

Un siliciure de nickel de formule Si Ni^2 a été obtenu par M. Vigouroux (1) par des procédés identiques à ceux qui ont été donnés par M. Moissan pour la préparation du siliciure de fer.

Ce siliciure est cristallisé, d'aspect franchement métallique. Densité à 17° = 7, 2.

Les acides l'attaquent peu sauf, l'acide fluorhydrique qui le dissout avec facilité.

SILICIUM ET COBALT.

M. Vigouroux a préparé le siliciure de cobalt Si Co^2 de la même façon. L'aspect de ce composé est identique celui du nickel.

Densité à 17o = 71.

Ses propriétés sont comparables.

1. Vigouroux, *loc. cit.*

SILICIURES DE CHROME.

On connaît actuellement 3 combinaisons de silicium et de chrôme :

Si Cr (De Chalmot) (1).
Si Cr^2. (Moissan (2).
Si Cr^3. (Zettel) (3).

Siliciure de chrome. Si [2] Cr. — Ce siliciure se forme d'après M. De Chalmot lorsque l'on chauffe au four électrique un mélange de sesquioxyde de chrôme, de charbon et de silice en excès. C'est un corps cristallisé en longues aiguilles grises à l'aspect métallique. L'acide chlorhydrique et l'eau régale n'ont pas d'action sensible sur ce composé, mais l'acide fluorhydrique l'attaque et le dissout complètement.

Siliciure de chrome. Si Cr^3. — C'est le premier composé binaire de chrôme et de silicium qui ait été préparé.

M. Moissan l'obtient par l'un des procédés suivants :

1° Lorque dans une nacelle brasquée au silicium, on place des fragments de fonte de chrôme à 2 o/o de carbone, métal beaucoup plus infusible que le fer, on peut en chauffant à la température de 1200° dans un courant d'hydrogène, produire la fusion du chrôme sous forme de siliciure de chrôme. Ici encore, grâce à sa tension de vapeur à l'état solide, le silicium a passé dans le chrôme et en a produit la fusion.

Pour réussir cette experience il est important de monter son fourneau à réverbère avec soin et d'en augmenter le tirage par

1. De Chalmot. *Amer. chem. Journ.* T. 19, p. 69.
2. Moissan. *Annales de Chimie et de Physique* (7), tome 9.
3. Zettel, *Comptes-Rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 126, p. 833.

un tuyau de 10 à 12 mètres. Dans quelques-unes de ces expériences, le tube de porcelaine s'est aplati et les deux parois se sont soudées l'une à l'autre.

2° On a chauffé au four électrique, dans un creuset de charbon, du chrome non carburé avec 15 o/o de son poids de silicium. En employant un courant de 900 ampères de 50 volts, la chauffe doit durer 9 minutes.

On obtient ainsi un culot à cassure cristalline, renfermant le siliciure noyé dans un excès de métal.

3° On chauffe au four électrique un mélange de silice : 60 parties; sesquioxyde de chrome : 200 parties ; charbon de sucre : 70 parties ; durée de la chauffe 10 minutes. Intensité du courant : 950 ampères et 70 volts. On obtient ainsi un culot très bien fondu, cassant et nettement cristallin. Quelques géodes qui se trouvent à l'intérieur du métal, sont tapissées d'aiguille de siliciure de chrome.

Les culots metalliques, grossièrement pulvérisés, sont traités par l'acide fluorhydrique concentré et froid. Après quelques instants, une attaque assez vive se produit ; on modère l'action de l'acide en ajoutant un peu d'eau, pour éviter toute élévation de température qui déterminerait l'attaque du siliciure. On lave à l'eau, et l'on reprend par l'acide fluorydrique concentré et froid jusqu'au moment où toute attaque a cessé. On obtient facilement le siliciure $Si\ Gr_2$ en petits prismes isolés ou soudés les uns aux autres.

Propriétés. — Le siliciure de chrome $Si\ Cr^2$ est peu attaquable par les acides, cependant l'acide fluorhydrique le dissout complètement. Il est attaqué par le chlore au rouge avec incandescence et vers 700° par l'acide chlorhydrique gazeux ; il est

également détruit par le nitrate de potassium fondu et aussi, mais plus lentement, par la potasse fondue.

Ce corps est dur il raye le quartz et le corindon avec la plus grande facilité.

Siliciure de chrome. $SiCr^3$. — Un siliciure correspondant à cette formule a été préparé dans des conditions différentes par M. Th. Zettel.

Préparation. — On fond dans un creuset de terre réfractaire au four Perrot un mélange de 140 gr. de cuivre et 140 gr. d'aluminium, lorsque la masse est bien fondue on ajoute par petites portions 200 gr. de sesquioxyde de chrome calciné, on mélange le tout à l'aide d'un agitateur en terre réfractaire et on chauffe aussi fortement que possible pendant une 1/2 heure. On ajoute alors une petite quantité de limaille d'aluminium pour déterminer la réaction. Elle se produit très énergiquement, avec grand dégagement de chaleur et la masse est portée au blanc éblouissant, on coule la matière fondue, on obtient un lingot métallique qui concassé et traité par l'eau régale, abandonne des cristaux de siliciure de chrome. $Si\ Cr^3$.

Propriétés. — Le siliciure se présente sous la forme d'une poudre cristalline grise formée de cristaux arborescents.

Densité $=$ 6,52 à 18°.

Ce siliciure raye le verre, mais est sans action sur le quartz il se différencie en cela très nettement du siliciure $Si\ Cr^2$.

Les acides chlorhydrique et azotique, l'eau régale, sont sans action sur ce composé, il se dissout au contraire avec facilité dans l'acide fluorhydrique.

SILICIUM ET TUNGSTÈNE.

Siliciure de tungstène. $Si^3\ Tu^2$.

Le silicium se combine au tungstène à la température du four électrique en donnant une combinaison en apparence métallique et à cassure cristalline rayant le rubis avec facilité (Moissan) (1).

M. Vigouroux (2) a repris l'étude de cette réaction et isolé un siliciure défini cristallisé correspondant à la formule $Si^3 Tu^2$.

Préparation. — On a chauffé au four électrique un mélange de silicium et d'oxyde de tungstène dans les proportions suivantes.

Silicium	100 gr.
Oxyde de tungstène	230 gr.

Il s'est formé un culot blanchâtre, lourd, cassant, d'aspect franchement métallique et de structure nettement cristallisée. Le choc en détachait facilement des fragments et mettait en évidence une cassure formée, en majeure partie, de larges facettes miroitantes, dirigées dans tous les sens ; çà et là, de nombreuses stries parallèles, dues à ce que les facettes correspondantes, juxtaposées, se présentaient suivant leurs tranches. Le tout empâtait quelques cristaux verdâtres de siliciure de carbone.

Pour isoler le siliciure de tungstène, on suspendait le culot au sein d'une solution d'acide chlorhydrique au 1/10, on le reliait au pôle positif d'une pile de deux ou trois éléments, le pôle négatif de cette dernière était en communication avec une tige de charbon plongeant dans le même liquide.

Sous l'action combinée de l'acide et du courant, le métal seul était dissout, le siliciure restait à peu près intact. Les cristaux, ainsi mis à nu, se détachaient peu à peu et tombaient à la partie inférieure du récipient. On recueillait le dépôt et on le traitait

1. Moissan. *Comptes-Rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 123, p. 13.

2. Vigouroux. *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 127, p. 393.

successivement par l'eau régale puis par l'ammoniaque qui entraînaient les dernières traces d'acide tungstique libre.

Enfin on se débarrassait d'un peu de silice en traitant par l'acide fluorhydrique, puis on enlevait le siliciure de carbone au moyen de l'iodure de méthylène.

Propriétés. — Le siliciure de tungstène se présente en cristaux lamellaires d'aspect métallique d'un gris d'acier de densité 10,9, il peut fondre au four à reverbère si le foyer est très actif.

Le siliciure de tungstène est attaquable par les halogènes, il brûle dans l'oxygène vers 500° avec une incandescence vive et il s'oxyde dans l'air au rouge, il est inattaquable par les acides à froid et à chaud, les alcalis en solution l'attaquent faiblement.

Depuis, M. Warren (1) a indiqué la formation d'un siliciure de tungstène par union directe du silicium et du tungstène, à la température du chalumeau oxhydrique. Cet auteur n'indique pas la formule du corps obtenu.

SILICIUM ET MOLYBDÈNE.

Le molybdène préparé au four électrique se combine directement au silicium en donnant un composé cristallisé infusible au chalumeau oxhydrique (Henri Moissan) (2).

SILICIUM ET ARGENT.

Berzélius (3) en chauffant de la silice, du charbon en poudre

1. Warren. *Chemical New* 1898, t. 78, p. 318.

2. H. Moissan. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, tome 120, page 1320.

3. Berzélius. *Traité de chimie*, 2e édition française, tome 2, p. 495.

et de l'argent très divisé a obtenu un régule qui, d'après lui, se dissolvait dans l'acide nitrique en laissant un résidu de silice.

D'après Winkler (1) le silicium fait perdre à l'argent une partie de son éclat, le rend cassant, lamelleux, cristallin. Warren (2) a constaté que l'argent ne s'unissait pas directement au silicium, mais que l'on obtenait de l'argent renfermant 5 à 10 o/o de silicium, en réduisant en présence de ce métal le fluosilicate de sodium par le sodium.

M. Henri Moissan (3) a nettement démontré que le silicium et l'argent ne se combinaient pas directement du moins dans la limite de température comprise entre le point de fusion et le point d'ébullition de ce métal. Voici d'ailleurs l'exposé même de ses recherches.

« Lorsqu'on chauffe au four électrique un mélange de silicium cristallisé et d'argent pur, on obtient, si la température a été très élevée, un culot métallique qui est recouvert de beaux cristaux. Ceux-ci penvent à première vue, être pris pour du siliciure d'argent. En dissolvant l'argent dans l'acide azotique, on obtient un résidu d'hexagones transparents, colorés en jaune, dont l'analyse démontre qu'ils sont entièrement formés de siliciure de carbone.

Lorsque la température du four électrique est moins élevée, le silicium abandonne l'argent avant sa solidification ; il cristallise en partie sous forme de cristaux transparents au microscope analo-

1. Winkler. *Journal für prakt chemie*. tome 41, p. 193.

2. Warren. *Chem. News*. tome 60, p. 5.

3. H. Moissan. *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, tome 121, p. 625.

gues, à ceux qui ont déjà été décrits par M. Vigouroux (1). L'argent, qui entoure ces cristaux, ne nous a pas donné à l'analyse trace de silicium.

La même expérience a été faite dans le four à réverbère, ainsi que nous l'avons décrite plus haut, et l'argent n'a pas retenu davantage de silicium ; il en a été de même dans des essais faits à la forge, et dans des expériences réalisées au four Perrot, dans lesquels le silicium était produit par le procédé de Deville (action du sodium sur le fluosilicate), au contact d'argent en fusion.

Dans ces différentes expériences, l'argent liquide dissout du silicium, mais il l'abandonne à l'état cristallin au moment de sa solidification.

Ce phénomène nous semble donc comparable à l'action qu'exerce le phosphore sur l'argent. Ce métal dissout, en effet, une notable quantité de phosphore au-dessus de 1000° et, au point exact où il passe de l'état solide à l'état liquide, on voit la vapeur de phosphore rocher en abondance comme le fait l'oxygène (2). »

Depuis les expériences de M. Moissan, M. G. de Chalmot a indiqué la formation d'un siliciure d'argent lorsque l'on chauffe un four électrique avec un courant de 140 ampères et 25 volts un mélange de sable, de charbon, de chaux et de fragments d'argent. Ce siliciure de couleur grise, d'aspect homogène et cristallisé raye le verre ; maintenu pendant 25 minutes à l'ébullition avec l'acide nitrique il n'est pas complétement dissout et il reste de

1. Vigouroux. *Comptes rendus Acad. des Sc.*, tome 120 p. 1161.

2. Hautefeuille et Perrey. *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.* tome 98, p. 1378.

l'argent dans le résidu. L'auteur se base sur cette réaction pour admettre dans ce produit la présence d'une combinaison d'argent et de silicium. Nous ne croyons pas qu'il y ait là un argument suffisant pour établir l'existence d'un siliciure d'argent, la présence du calcium dans le composé que signale d'ailleurs M. de Chalmot peut aussi avoir une influence notable.

SILICIUM ET PLOMB

Le plomb et le silicium ne se combinent pas directement et M. Vigouroux (1) a montré qu'à la température de 1200° le silicium même naissant ne se dissolvait pas sensiblement dans le plomb. Au four électrique, à la température d'ébullition de ce métal il y a cependant solution d'une certaine quantité de silicium, que l'on isole sous la forme cristallisée par un traitement à l'acide azotique.

SILICIUM ET MERCURE

On ne connaît aucune combinaison du silicium avec le mercure, ces deux corps simples ne paraissent pas réagir l'un sur l'autre, Winkler (2) a utilisé cette propriété pour séparer le silicium de l'aluminium en amalgamant ce dernier.

SILICIURE DE CUIVRE

Henri Sainte-Claire Deville (3) et Caron ont constaté que

1. M. Vigouroux, *loc. cit.*

2. Winkler. *Journal für prakt chemie*, tome 91, page 193, 1864, n° 4.

3. H. Sainte Claire Deville et Caron. *Comptes rendus. de l'Acad. des sciences*, tome 45 p. 167.

lorsqu'ils préparaient le silicium par l'action des vapeurs de chlorure de silicium sur du sodium placé dans une nacelle de cuivre, la nacelle était recouverte d'une couche de métal blanc, qu'ils reconnurent être formé par un siliciure de cuivre. Ils cherchèrent à préparer un composé analogue et s'arrêtèrent au procédé suivant:

« On fond ensemble 3 parties de fluosilicate de potasse, une partie de sodium et une partie de cuivre en tournure, à une température telle que le bain métallique se trouve recouvert d'une scorie très liquide. Le cuivre s'empare d'une forte proportion de silicium mis à nu dans cette opération et reste sous la forme d'une matière blanche ; plus fusible que l'argent, et qui nous a servi de point de départ pour faire d'autres alliages ».

Ils obtenaient des alliages d'une teneur allant de 4,8 à 12 o/o et dont la couleur variait du jaune de bronze au blanc métallique. Leur dureté croissait avec la quantité de silicium combiné.

Depuis cette époque on a préparé pour les besoins de l'industrie métallurgique de siliciure de cuivre de teneur variable atteignant jusqu'à 20 o/o de silicium.

M. Vigouroux (1) a le premier obtenu un siliciure de cuivre défini répondant à la formule $Si\ Cu^2$.

En chauffant au four électrique un mélange de 90 parties de cuivre et de 10 parties de silicium. La chauffe était prolongée de façon à volatiliser le cuivre en excès.

Il a pu obtenir un alliage cristallisé, de composition constante.

Ce siliciure est un corps très dur, cassant, à l'éclat franchement métallique, d'aspect blanchâtre sur une section fraîche mais prenant lentement à l'air une coloration rougeâtre. Ce fait s'observe d'ailleurs avec le siliciure de cuivre du commerce qui renferme

1. Vigouroux. *Annales de chim. et de Physique*, (7), t. 12.

vraisemblablement une forte proportion de ce composé. Densité à 18° = 6,19.

Ce siliciure de cuivre est facilement attaquable par la plupart des réactifs, les acides même étendus le dissolvent.

M. De Chalmot (1) avait indiqué la formation d'un siliciure défini de formule $Si^3 Cu^2$ dans la réduction au four électrique d'un mélange de sable et de charbon en présence de cuivre.

Mais quelque temps après, ce chimiste constata que ce composé n'était en réalité qu'un mélange de silicium, de cuivre et du siliciure $Si Cu^2$ décrit par M. Vigouroux.

SILICIUM ET OR.

Le silicium se combinerait d'après Winkler avec l'or et à la teneur de 10 o/o de silicium, communiquerait à ce métal une couleur d'un gris jaunâtre, en le rendant cassant ; une proportion de 20 o/o le rend encore plus cassant et plus gris. M. Vigouroux n'a pu obtenir de combinaison de silicium et d'or et en chauffant 28 grammes d'or et 4 grammes de silicium placés dans une nacelle de porcelaine disposée elle-même dans un tube de même substance, traversé par un courant d'hydrogène, ce chimiste a prouvé qu'à la température produite par un four à reverbère il y avait seulement dissolution du silicium dans le métal et qu'il ne se formait pas trace de siliciure.

SILICIUM ET PLATINE.

Le platine s'unit facilement au silicium, c'est là un fait connu déjà depuis longtemps. Collet-Descotils ayant pu fondre le pla-

1. De Chalmot. *Am. Chem. Journ.* T. 18, p. 95.

tine dans un creuset brasqué au charbon de bois à l'aide d'un bon feu de forge pensa avoir obtenu un carbure de platine (1). Boussingault reconnut que le platine fondu dans ces conditions contenaient du silicium provenant vraisemblablement de la réduction des cendres siliceuses du charbon.

Berzélius de son côté obtint un résultat analogue en chauffant un mélange de platine et de charbon de bois au moyen d'un feu de forge continué pendant une heure.

Le produit obtenu présentait une cassure grenue, n'était nullement malléable et possédait une densité voisine de 18, densité d'ailleurs variable suivant la teneur en silicium.

L'eau régale attaque difficilement ce platine silicié par suite de la formation d'une enveloppe de silice. Le savant suédois admettait que le platine se combinait préalablement au carbone et que le carbure ainsi formé réagissait à son tour sur les matières siliceuses.

En 1864, Winkler constatait qu'en chauffant du silicium, dans un creuset de platine, le récipient est rapidement fondu, il chercha alors opérer la fusion du platine avec un excès de silicium en présence de la cryolithe, il se produisit un alliage blanc à cassure grise et cristalline, de composition correspondant à la formule $Pt\,Si^3$ (Pt=79,8 ; Si=21).

L'étude de la siliciuration du platine fut reprise en 1876 par Boussingault. Il démontra que le platine chauffé au rouge dans le charbon n'était pas carburé mais qu'en présence de silice il y avait réduction de cette dernière par le charbon et combinaison du silicium libéré avec le platine.

1. Collet-Descotils. *Annales de chimie et Phys.*, tome 67, page 89.

2. Winkler, *Journal für praktische chemie*, tome 91, p. 193,

L'emploi du four électrique a permis à M. Vigouroux d'établir la formule du siliciure du platine susceptible d'exister à haute température en présence d'un excès de silicium. A cet effet il a chauffé au four électrique, du platine avec 10 c/o de son poids de silicium, pendant un temps suffisant pour volatiliser une partie du silicium Il a obtenu un culot bien fondu très cristallin qui traité par l'eau régale laissait de la silice et des traces de silicium cristallisé. L'analyse a montré que cet alliage cristallin répondait à la formule $Si\ Pt^2$. C'est un corps très cristallin peu malléable, dur et cassant se laissant piler dans un mortier de fer.

Densité à 18° = 13,18.

Ce composé est très peu attaquable ; l'eau régale seule le dissout en donnant du chlorure de platine et de la silice.

SILICIUM ET MÉTAUX DU PLATINE.

Dans ses recherches sur la siliciuration du platine, Boussingault a aussi étudié l'action d'un mélange de charbon de bois et de silice à haute température sur l'iridium, le palladium et le ruthénium Il a pu constater que ces métaux étaient susceptibles de s'unir au silicium.

CHAPITRE V

Composés organiques du silicium.

La formule de la silice et la tétratomicité du silicium ne son plus aujourd'hui en discussion. Ils présentent, d'ailleurs, une concordance parfaite avec les faits. La connaissance des composés organiques du silicium a servi à les établir très nettement, et c'est, dans ce but, que MM. Friedel et Crafts (1) ont entrepris, en 1866, leurs recherches sur les éthers siliciques dont l'un des premiers termes avait été antérieurement obtenu par Ebelmen (2).

En 1870, MM. Friedel et Crafts firent, en outre, connaître les combinaisons du silicium avec les radicaux alcooliques. A ces deux grands groupes de composés se rattachent un certain nombre de produits organiques siliciés participant à la fois de l'un et de l'autre de ces groupes et que l'on a désignés sous le nom de composés siliciés mixtes.

Enfin, on connaît quelques composés plus difficiles à sérier, que nous signalerons à la fin de ce chapitre.

---

1. Friedel et Crafts. *Annales de chimie et phys.* (4), tome 9, p. 55.

2. Ebelmen. Même recueil (3), tome 16, p. 141,

1° COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LES RADICAUX ALCOOLIQUES

Ces dérivés organo-métalloïdiques prennent naissance généralement, dans l'action d'un composé organo-métallique sur le chlorure de silicium ou une autre combinaison halogénée de ce métalloïde.

Leurs formules se rattachent presque toujours au type $Si\ X^4$, on connaît cependant un corps de la forme $Si^2\ X^6$. Nous étudierons les principaux composés qui ont pu être préparés.

Silicium tétraméthyle. $Si\,(CH^3)^4$ *(Friedel et Crafts).* — Il se produit en faisant réagir le tétrachlorure de silicium sur le zinc méthyle ou le mercure méthyle. Liquide bouillant à 31°.

Densité de vapeur trouvée = 3,58

— calculée = 3,045

C'est un corps insoluble dans l'eau, brûlant avec une flamme éclairante qui répand des fumées blanches de silice. La potasse aqueuse ne l'attaque pas, et l'acide azotique l'oxyde péniblement.

Silicium tétréthyle. $Si\,(C^2H^5)^4$ *(Friedel et Crafts).* — On chauffe ensemble, dans des tubes scellés, du chlorure de silicium et du zinc éthyle, dans des proportions telles qu'il y ait assez de chlore, pour former du chlorure de zinc avec tout le zinc du zinc-éthyle, ils commencent à s'attaquer à 140° ; à 160°, au bout de trois heures, la réaction est complète. Lorsqu'on ouvre les tubes, on voit s'en dégager une quantité considérable d'un gaz hydrocarboné, brûlant avec une flamme éclairante. Dans le tube, il reste un liquide et un mélange solide de chlorure de zinc et de zinc métallique. Par la distillation, on sépare plusieurs produits. L'ébullition commence vers 40° et à cette température, il passe un mélange de chlorure de silicium et d'un hydrocarbure

rès volatil qui seul ne se condense pas à 0°. Vers 60°, on recueille une quantité notable de chlorure de silicium ; puis, le thermomètre monte rapidement jusqu'à 150° et la majeure partie du liquide restant passe de 150° à 155°.

La portion du liquide ayant passé de 150 à 155° est lavée à l'eau, séchée et distillée.

Le silicium tétréthyle bout vers 152°5. C'est un liquide incolore, peu odorant.

Densité à l'état liquide : 0,765 à 22°5 ;

Densité de vapeur trouvée : 5.141 ; calculée : 4.986.

Ce corps n'est pas spontanément inflammable. Il brûle lorsqu'on l'enflamme avec une flamme éclairante et produit des fumées blanches de silice.

Sous l'action des halogènes il donne des dérivés de substitution, tels que :

$$Si\ C^8\ H^{19}\ Cl$$
$$Si\ C^8\ H^{18}\ Cl^2$$
$$Si\ C^8\ H^{19}\ Br$$

Silicium méthyltriéthyle : Si C H^3 (C^2 H^5)^3 (Friedel et Crafts). — Ce composé prend naissance lorsque l'on fait réagir le zinc méthyle-éthyle ou un mélange de zinc méthyle et de zinc éthyle sur le chlorure de silicium à 200°.

C'est un liquide bouillant de 63° à 67°.

Disilicium hexaéthyle : Si^2 (C^2 H^5)^6 (Friedel et Ladenburg) (1). — On mélange de l'hexaiodure de silicium par petites portions avec du zinc éthyle et on chauffe doucement, une vive réaction se produit et il se dépose une matière blanche, on distille le

1. Friedel et Ladenburg. *Annales Liebigs*, tome 203, p. 251.

le produit brut et l'on traite par l'eau le liquide distillé, on lave, on sèche et on soumet à la distillation fractionnée.

On obtient ainsi deux liquides l'un qui est le silicium tétréthyle, l'autre qui est le composé : $Si^2 (C^2H^5)^6$.

Ce dernier se présente sous l'aspect d'un liquide incolore, légèrement huileux, bouillant à 250°, 253°.

Densité à l'état liquide, à 20° = 0,8403 ;

Densité de vapeur trouvée = 8,53 et 8,63 ;

— — calculée = 7,96.

Silicium tétrapropyle : Si $(C^3 H^7)^4$ *(Pope)* (1). — On chauffe à 150° du silicichloroforme et du zinc propyle, on reprend le produit par l'eau et on distille, on sépare les liquides, l'un bouillant à 170°-171°, et qui répond à la formule (2) : Si $H(C^3H^7)^3$, l'autre est le silicium tétrapropyle bouillant à 213°, 214°.

C'est un liquide incolore insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Silicium tétraphényle Si $(C^6 H^5)^4$ (Polis) (3). — Se produit dans l'action du sodium sur un mélange de chlorure de silicium et de benzine monochloré.

Point d'ébullition 233°. Soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Un composé de la forme Si Cl^3 C^6 H^5 a été obtenu par Ladenburg (2) en faisant réagir le mercure phényle sur le chlorure de silicium.

1. Pope. *Berichte*, tome 14, p. 1862.

2. Il existe des composés comparables tels que : Si H $(C^2 H_5)^3$ qui prennent naissance dans l'action du zinc éthyle et du sodium sur des dérivés mixtes, nous en parlerons plus loin.

3. Polis. *Berichte*, tome 18, page 1540 ; tome 19, page 1012 ; tome 20, page 3.331.

4. Ladenburg. *Berichte*, tome 6, p. 379.

Liquide incolore bouillant à 197°

Silicium phényltriéthyle. Si $C^6 H^5 (C^2 H^5)^3$ (Friedel et Ladenburg) (1).— Liquide incolore bouillant à 230°, possédant à chaud l'odeur de clou de girofle et qui se produit lorsqu'on fait agir le zinc éthyle sur le silicium trichloro éthyle.

Densité à 0° = 0,9042, insoluble dans l'eau et soluble dans l'éther.

Silicium diphényldiéthyle. — Si $(C^6 H^5)^2 (C^2 H^5)^2$. — Ce composé prend naissance en même temps que le précédent.

Silicium tétrabenzyle Si $(C^7 H^7)^4$ (Polis) (2). — On connaît deux dérivés isomériques correspondant à cette formule qui prennent naissance l'un par l'action du métabromotoluène, l'autre du parabromotoluène sur le chlorure de silicium, en présence du sodium. Le premier de ces composés se présente en aiguilles jaune-paille, très solubles dans la benzine et le chloroforme, insolubles dans l'alcool.

Densité à 20° = 1,119.

Point de fusion = 151°.

Le second se présente en cristaux incolores solubles dans la benzine.

Densité à 20° = 1,079.

Point de fusion = 22 8°.

Lorsque l'on fait réagir sur le chlorure ou le bromure de silicium une amine aromatique, il se forme des composés substitués de la forme. Si $(AzHR)^4$ Reynolds (3) Harden (4).

1. Friedel et Ladenburg. *Bull. soc. chim.* tome 22.
2. Polis. *Berichte*, tome 19, p. 1021.
3. Reynolds. *Journ. chem. Soc.*, tome 55, page 477.
4. Harden. *Même recueil*, tome 51.

ÉTHERS SILICIQUES

L'éthérification des alcools par l'acide silicique ne paraît pas susceptible d'être produite directement et les composés que l'on décrit sous le nom d'éthers siliciques sont obtenus généralement en faisant réagir le tétrachlorure de silicium ou un autre dérivé halogéné du silicium sur les alcools. La substitution peut être totale ou partielle, on connaît par exemple les dérivés méthyl-siliciques suivant :

$$Si\,(OCH^3)\,Cl^3$$
$$Si\,(OCH^3)^2\,Cl^2$$
$$Si\,(OCH^3)^3\,Cl$$
$$Si\,(OCH^3)^4$$

Un très grand nombre d'éthers siliciques se rattachent à l'hydrate normal. $Si\,(OH)^4$, mais on connaît en outre, des éthers, que l'on peut considérer comme des dérivés des produits de déshydratation partielle de plusieurs molécules d'acide silicique.

Ether tétraméthyle silicique $Si\,(O\,C\,H^3)^4$ (Friedel et Crafts). — On traite le chlorure de silicium par l'alcool méthylique anhydre l'équation suivante représente la réaction :

$$Si\,Cl^4 + 4\,C\,H^3\,O\,H = Si\,(OC\,H^3)^4 + HCl.$$

Liquide limpide incolore, odeur éthérée assez agréable.

Densité à 0° = 1,5 89.

Lorsqu'on le chauffe avec du chlorure de silicium il se forme des produits de substitution chlorés dont nous avons parlé plus haut (1).

Ether tétréthyle silicique $Si\,(O\,C^2\,H^5)^4$. — Le silicate d'éthyle

1. Friedel et Crafts (*Annales de chimie et de Physique*, (4), t. 9 page 5.

est le premier éther silicique qui ait été préparé, sa découverte est due à Ebelmen (1) (1840). Il a été ensuite étudié par MM. Friedel et Crafts (2). Son étude thermo-chimique a été faite par M. Ogier (3).

On prépare cet éther silicique en faisant réagir le chlorure de silicium sur l'alcool absolu. L'alcool est ajouté par petites portions dans le chlorure de silicium. Il se dégage de l'acide chlorhydrique. On distille le produit de la réaction et on le purifie par des distillations fractionnées.

La réaction est exprimée par l'équation.

$$Si\,Cl^4 + 4\,C^2H^6O = Si\,(OC^2H^5)^4 + 4\,HCl.$$

L'éther éthylsilicique est un liquide incolore, d'une odeur éthérée.

Point d'ébullition, 165°,3.

Densité à l'état liquide, à 0° = 0,9676 (Friedel et Crafts), à 20° = 0,933 (Ebelmen).

Le silicate d'éthyle est insoluble dans l'eau, et ne se décompose que très lentement au contact de ce liquide. On attribue la lenteur de cette réaction à l'insolubilité de ce composé dans l'eau.

La réaction est en effet beaucoup plus rapide avec l'eau additionnée d'alcool qui dissout cet éther.

L'acide sulfurique, l'acide fluorhydrique détruisent l'éther silicique.

---

1. Ebelmen. *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences*, tome 19.

2. Friedel et Crafts. *Ann. de Chimie et de Physique* (4) tome 9, p. 5.

3. Ogier. *Même recueil*, (5) tome 20, p. 39.

L'anhydride borique donne de la silice et de l'éther borique.

L'anhydride acétique et les anhydrides organiques en général agissent différemment; ainsi avec l'anhydride acétique il se produit à 180° de l'acétate d'étyle et une monoacétine éthylsilicique Si $(OC^2H^5)^3$ (OC^2H^3O).

Le chlorure de silicium chauffé avec ce produit donne les dérivés de substitution chlorés suivants :

Si $(OC^2H^5)^3$ Cl	Liquide bouillant	à 157°
Si $(OC^2H^5)^2$ Cl^2	—	à 137°
Si (OC^2H^5) Cl^3	—	à 104°

Ether éthyle triméthyle silicique Si (OC^2H^5) $(OCH^3)^3$ Friedel et Crafts (1). — L'action de l'alcool ordinaire sur la monochlorhydrine méthyle silicique donne naissance à ce produit.

Liquide bouillant à 133° 135°.

Densité à 0° = 1,023.

Ether diéthyle diméthyle silicique Si $(OC^2H^5)^2$ $(OCH^3)^2$. — Se prépare comme le précédent mais en employant la dichlorhydrine méthyle silicique.

Liquide bouillant à 143°-146°.

Densité à 0° = 1,04.

Densité de vapeur trouvée = 6,17.

Densité de vapeur calculée = 6,23.

Ether triéthyle-méthyle silicique Si $(OC^2H^5)^3$ (OCH^3). — On fait réagir la monochlorhydrine triéthyle silicique sur l'alcool méthylique absolu.

Point d'ébullition = 155°-157°.

---

1. Friedel et Crafts. *Loc. cit.*

Densité du liquide à 0° = 0,989.

Ether tétrapropylsilicique $Si(OC^3H^7)^4$. — Action de l'alcool propylique normal sur le chlorure de silicium.

Liquide bouillant à 225° 227°.

Densité à + 18° = 0,915.

On connaît également des chlorhydrines-propyle siliciques.

Ether tétramyle silicique $Si(OC^5H^{11})^4$. — Même procédé de préparation.

Liquide peu odorant, bouillant à 322° = 325°, desséché à 0° — 0,868.

Des éthers amylethylsilicique et amylméthylsilicique ont été obtenus en faisant réagir les chlorhydrines siliciques correspondantes sur l'alcool amylique.

Ether tétraphénylsilicique $Si(OC^6H^5)^4$ *Hertkom* (1). — Ce silicate peut servir de type de silicate aromatique, se prépare par l'action du phénol sur le chlorure de silicium.

C'est un solide fusible à 48° et qui bout à 420°.

Il se décompose par l'eau en donnant du phénol et de l'acide silicique.

Ethers polysiliciques.

On donne ce nom aux éthers dont nous avons signalé plus haut l'existence, et qui peuvent être rattachés à un acide polysilicique provenant comme nous l'avons dit de la déshydratation partielle de plusieurs molécules d'hydrate normal. Les premiers de ces composés ont été obtenus par Ebelmen. Nous en signalerons quelques-uns.

1° Le disilicate hexéthylique $Si^2O(OC^2H^5)^6$ Friedel et

1. Hertkom. *Berichte*, tome 18 p. 1679.

Crafts (1), se produit dans l'action de l'alcool aqueux sur le chlorure de silicium.

C'est un liquide d'odeur assez agréable.

Point d'ébullition = 233°-238°.

Densité à 0° = 1.019.

2° Le disilicate hexaméthylique $Si^2O(OCH^3)^6$.

Même mode de formation.

Liquide bouillant à 201°-202°5.

Densité 0° = 1.441.

3° Le tétrasilicate octoethylique $Si^4O^4(OC^2H^5)^8$. (Troost et Hautefeuille) (2). C'est un liquide incolore, bouillant entre 280° 290°, résultant de l'action de l'alcool sur l'oxychlorure de silicium $Si^4O^4Cl^8$.

Composés siliciés mixtes.

Silicium triéthyle oxéthyle $Si(C^2H^5)^3OC^2H^5$.— Ce composé se forme lorsqu'on fait réagir le zinc éthyle et le sodium sur l'éther tetréthyle silicique.

On l'isole par distillation fractionnée.

Liquide incolore bouillant à 153°.

Densité à 0° = 0,841.

Silicium diéthyle dioxéthyle $SiC^2H^5)^2(OC^2H^5)^2$. — Il prend naissance en même temps que le composé liquide bouillant à 155°5.

Densité 0° = 0,875.

---

1. Friedel et Crafts. *Annales de Chim et Phys.* (4) tome 10.

2 Troost et Hautefeuille. *Bull. Soc. chim.* tome 19.

Silicium éthyle trioxéthyle $Si\ C^2\ H^5\ (OC^2H^5)^3$.

S'obtient comme les précédents.

Liquide bouillant à 159° 160°.

Densité à 0° = 0,920.

Silicium éthyle trioxyméthyle. $SiC^2H^5\ (OCH^3)^3$. — On fait agir le zinc éthyle et le sodium sur le silicate de méthyle.

Point d'ébullition = 125°-126°.

Densité à 0° = 0,974.

Silicium méthyle trioxéthyle $Si\ (CH^3)\ (OC^2H^5)^3$.

Action de zinc méthyle et du sodium sur le silicate d'éthyle en tubes scellés.

Liquide bouillant à 145° — 150°.

Densité à 0° = 0,9283.

Silicium phényl-trioxéthyle $Si\ (C^6H^5)\ (OC^2H^5)^3$. — On décompose par l'alcool le bichlorure de silicium-phényle. $Si\ (C^6H^5)Cl^3$.

C'est un liquide incolore d'une odeur éthérée pénétrante.

Point d'ébullition = 237°.

Densité à 0° = 1,0133.

Hydrure de silicium trioxéthyle $SiH\ (OC^2H^5)^3$. — Ce composé résulte de l'action de l'alcool absolu sur le silici-chloroforme.

Liquide bouillant à 134° 137°.

Hydrure de silicium triéthyle $SiH\ (C^2H^5)^3$. — Liquide incolore dont l'odeur rappelle celle du pétrole qui se produit lorsqu'on fait réagir le zinc éthyle et le sodium sur l'oxyde de silicium méthyle.

Densité à 0° = 0,751.

Point d'ébullition = 107°.

Oxyde de siliciumtriéthyle $[Si\ (C^2\ H^5)\ ^3]\ ^2O$. — Laden-

burg (1), a obtenu en faisant réagir l'ammoniaque aqueux sur le chlorure de silicium méthyle $Si^2 (C^2 H^5)^3 Cl$, un composé répondant à la formule $Si (C^2 H^5)^3 OH$ que l'on appelle hydrate de silicium méthyle ou encore méthyle silicol. Ce composé déshydraté fournit l'oxyde de silicium méthyle.

Liquide huileux bouillant à 232° — 231°. Densité à 0° = 0,883.

CORPS NON SÉRIÉS.

Acide méthylsilicique ou silico-acétique $(CH^3) Si O^2 H$. — Ce composé s'obtient en traitant le silicium méthyle-trioxéthyle $Si (C H^3) (O C^2 H^5)^3$, par une solution aqueuse et concentrée d'acide iodhydrique.

C'est un corps solide, amorphe, combustible, insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans les alcalis concentrés.

Acide éthylsilicique ou silicopropionique $(C^2H^5) Si O^2H$. — Il se prépare en décomposant le silicium éthyltrioxéthyle $Si (C^2H^5) (OC^2H^5)^3$, soit par une solution de potasse, soit par une solution aqueuse et concentrée d'acide chlorhydrique.

Cet acide constitue une poudre blanche insoluble dans l'eau. Il est combustible et brûle en noircissant.

Acide phénylsilicique ou silicobenzoïque $(C^6H^5) SiO^2H$. — On l'obtient :

1° En décomposant le trichlorure de silicium phényle $Si (C^6H^5)Cl^3$ par l'eau ou l'ammoniaque ;

2° En traitant le silicium phényltrioxéthyle $Si (C^6H^5) (OC^2H^3)^3$ par une solution aqueuse et concentrée d'acide chlorhydrique.

---

1. Ladenburg, *Bull. soc. Chim.* tome 17.

Lorsqu'il est sec, il se présente sous la forme d'une poudre blanche presque insoluble dans l'eau.

Lorsqu'on dissout l'acide silicobenzoïque dans une solution de potasse faite dans l'alcool absolu et que l'on fait passer un courant de gaz carbonique, il se forme un précipité, on filtre et l'on évapore le liquide du bain-marie, on dessèche le résidu à 100°, et le produit obtenu correspond au composé $[Si(C^6H^5)O]^2O$.

Acide crésylsilicique ou silicotoluique $(C^7H^7) SiO^6H$. — Corps blanc fusible à 150°, résultant de l'action de l'eau ammoniacale, sur le trichlorure de silicium crésyle $Si(C^7H^7)Cl^3$.

Anhydride mixte acétosilicique $Si (O^2C^2H^3)^4$. — Ce corps a été obtenu par MM. Friedel et Ladenburg en faisant réagir le tétrachlorure de silicium sur l'acide acétique cristallisable ou l'anhydride acétique.

Masse blanche cristallisée, fusible vers 110° que l'on doit distiller sous pression réduite.

TABLE DES MATIÈRES

Pages



JOUVE et BOYER, Imp. de la Faculté de médecine, 15, rue Racine, Paris.